

**Theoretische Untersuchungen zur Dimerisierung spirocyclischer  
Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns**

Michael Bootz

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Theoretische Untersuchungen zur Dimerisierung spirocyclischer  
Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns**

von

Michael Bootz

aus

Freilassing

**2003**

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, 05.06.2003



(Michael Bootz)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2000 bis Juni 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers durchgeführt.

Dissertation eingereicht am: 05.06.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. Hendrik Zipse
3. Gutachter: PD Dr. Axel Schulz

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2003

*“Gonna break down the walls,  
Break out of this bad place”*

*Iron Maiden*

**Für das Meerschweinchen, das ich nie hatte  
(und auch nie haben wollte)...**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Silicium — biologische Bedeutung, Biomineralisation.....	1
1.2	Koordinationschemie der Silicium- und Germanium-alkoxoverbindungen .....	3
1.2.1	Silicium .....	3
1.2.2	Germanium.....	4
1.3	Quantenchemische Methoden in der Chemie.....	5
1.3.1	Der Basissatz-Superpositionsfehler.....	5
1.3.2	Verschiedene <i>Counterpoise</i> -Berechnungen am Modell.....	7
1.3.3	Dichtefunktionalmethoden für die Elemente Si, Ge und Sn .....	10
1.4	Aufgabenstellung .....	11
<b>2</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>12</b>
2.1	Methoden.....	12
2.2	Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäureester .....	14
2.2.1	Ethylenglykol als Ligand: Ein Modellsystem für einfache 1,2-Diolatoliganden.....	14
2.2.1.1	Das Monomer $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ : der spirocyclische Kieselsäureester des Ethylenglykols.....	14
2.2.1.2	Ein Dimer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ mit Silicium in Fünffachkoordination...	15
2.2.1.3	Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ .....	21
2.2.1.4	Ein Dimer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ mit Silicium in Vierfachkoordination ...	24
2.2.1.5	Der Übergangszustand für die Umwandlung zwischen vierfach- und fünffach koordiniertem Dimer .....	27
2.2.2	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol als Ligand.....	31
2.2.2.1	Das Monomer: der spirocyclische Kieselsäureester $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$ .....	31
2.2.2.2	Die zwei möglichen Dimere <i>syn</i> - $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]$ und <i>anti</i> - $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]$ .....	32
2.2.2.3	Zwei Übergangszustände $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ .....	36
2.2.3	Anhydroerythritol als Ligand .....	38
2.2.3.1	Das Monomer: der spirocyclische Kieselsäureester $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ ...	38
2.2.3.2	Die beiden Dimere <i>syn</i> - $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ und <i>anti</i> - $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ .....	40
2.2.3.3	Zwei Übergangszustände $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ .....	43

2.2.4	Ethendiol als Ligand: Ein Modellsystem für Catecholatligenanden.....	46
2.2.4.1	Das Monomer $\text{Si}(\text{end})_2$ : Ein Modell für einen spirocyclischen Ester der Kieselsäure mit Catecholaten.....	46
2.2.4.2	Das Dimer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]$ .....	48
2.2.4.3	Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]^\ddagger$ .....	51
2.2.5	Catechol (1,2-Dihydroxybenzol) als Ligand.....	54
2.2.5.1	Das Monomer $\text{Si}(\text{cat})_2$ : tetraedrische oder quadratisch-planare Koordination des Siliciums?.....	54
2.2.5.2	Das Dimer $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]$ .....	55
2.2.5.3	Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]^\ddagger$ .....	56
2.3	Polymerisation spirocyclischer Kieselsäureester.....	58
2.3.1	Polymerisation spirocyclischer Ester der Kieselsäure mit Catecholaten.....	58
2.3.1.1	Das Trimer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_3]$ .....	58
2.3.1.2	Das Tetramer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_4]$ .....	59
2.3.2	Polymerisation spirocyclischer Ester der Kieselsäure mit aliphatischen 1,2-Diolen.....	63
2.3.2.1	Das Trimer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$ .....	63
2.3.2.2	Das Tetramer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$ .....	64
2.3.3	Einfluß der Ringspannung auf die Neigung zur Polymerisation.....	68
2.4	Der Einfluß des O-Si-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Silicium.....	69
2.4.1	Abhängigkeit der Koordination der Silicium-Atome des Dimers $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ von den F-Si-F-Winkeln.....	71
2.4.2	Abhängigkeit der Koordination der Silicium-Atome des Dimers $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$ von den F-Si-F Winkeln.....	76
2.5	Dimerisierung spirocyclischer Germaniumsäureester.....	77
2.5.1	Ethylenglykol als Ligand: Ein Modellsystem für einfache 1,2-Diolatoligenanden.....	78
2.5.1.1	Das Monomer $\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2$ .....	78
2.5.1.2	Das Dimer $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ .....	79
2.5.1.3	Der Übergangszustand $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ .....	81
2.5.2	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol als Ligand.....	83
2.5.2.1	Das Monomer $\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2$ .....	83
2.5.2.2	Die Dimere <i>syn</i> - $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]$ und <i>anti</i> - $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]$ .....	84
2.5.2.3	Die Übergangszustände $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ a und $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ b.....	86
2.5.3	Anhydroerythritol als Ligand.....	89
2.5.3.1	Das Monomer $\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ .....	89
2.5.3.2	Die Dimere <i>syn</i> - $[\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ und <i>anti</i> - $[\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ .....	90

2.5.3.3	Zwei Übergangszustände $[\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^{\ddagger}$ .....	92
2.6	Polymerisation spirocyclischer Germaniumsäureester .....	94
2.6.1	Zwei Trimere $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$ .....	95
2.6.2	Zwei Tetramere $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$ .....	96
2.7	Der Einfluß des O-Ge-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Germanium.....	100
2.8	Dimerisierung und Polymerisation spirocyclischer Tetraalkoxystannane .....	101
2.8.1	Dimerisierung spirocyclischer Tetraalkoxystannane .....	101
2.8.2	Polymerisation spirocyclischer Tetraalkoxystannane .....	103
2.8.3	Der Einfluß des O-Sn-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Zinn .....	105
2.9	Berechnung der NMR-Spektren von Silicium-Polyolato-Komplexen.....	106
2.9.1	Silicium-Polyolato-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Silicium.....	106
2.9.1.1	Berechnete NMR-Verschiebungen der Komplexe $\text{Na}_2\Lambda$ - $[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_3]$ und $\text{Na}_2\Delta$ - $[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_3]$ .....	106
2.9.1.1.1	Der Komplex $\text{Na}_2\Lambda$ - $[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_3]$ .....	107
2.9.1.1.2	Der Komplex $\text{Na}_2\Delta$ - $[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H}_{-2})_3]$ .....	112
2.9.1.2	Berechnete NMR-Verschiebungen der Komplexe $\text{Na}_2\Lambda$ - $[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ und $\text{Na}_2\Delta$ - $[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ .....	113
2.9.1.2.1	Der Komplex $\text{Na}_2\Lambda$ - $[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ .....	114
2.9.1.2.2	Der Komplex $\text{Na}_2\Delta$ - $[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H}_{-2})_3]$ .....	117
2.9.2	Spirocyclische Kieselsäureester und deren Dimere .....	119
2.9.2.1	NMR-Verschiebungen der Monomere $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$ und $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ .....	119
2.9.2.2	NMR-Verschiebungen der Dimere <i>syn/anti</i> - $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]$ und <i>syn/anti</i> - $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ .....	121
<b>3</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>124</b>
3.1	Der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) und <i>Counterpoise</i> -Korrekturen.....	124
3.1.1	Der BSSE von Dimeren mit Fünffachkoordination .....	124
3.1.2	Der BSSE von Dimeren mit Vierfachkoordination.....	125
3.1.3	Der BSSE von Tri- und Tetrameren.....	127
3.1.4	Alternativen.....	128
3.1.5	Fazit.....	130
3.2	Dimerisierung spirocyclischer Kiesel- und Germaniumsäureester sowie Tetraalkoxystannane.....	130



3.2.1	Dimere mit Silicium, Germanium, Zinn — ein Vergleich.....	131
3.2.1.1	Ringspannung, Bindungsordnung und -polarität .....	131
3.2.1.2	Deformationsenergie kontra Resonanzenergie.....	132
3.2.2	Die Übergangszustände der Dimerisierung.....	134
3.2.2.1	Vergleich zwischen Silicium, Germanium und Zinn am Beispiel des Dimers $[M(\text{EthgH}_{-2})_2]_2$ .....	134
3.2.2.2	Einfluß des Liganden auf die Struktur des Übergangszustandes .....	137
3.3	Untersuchungen zur Polymerisation am Modell oligomerer Verbindungen .....	138
3.4	Abhängigkeit der Koordination der Zentralatome M von den Winkeln L-M-L mit den endständigen Liganden.....	144
3.5	Berechnung der NMR-Spektren von Silicium-Polyolato-Komplexen.....	147
3.5.1	Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit experimentell bestimmten Verschiebungen .....	147
3.5.2	Die Möglichkeit der eindeutigen Zuordnung von NMR-Signalen mit Hilfe berechneter NMR-Verschiebungen.....	148
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>149</b>
<b>5</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>151</b>
5.1	Totalenergien.....	151
5.2	Dateinamenindex zur beiliegenden CD.....	153
5.2.1	Dateinamenindex zu den Berechnungen der nummerierten Verbindungen.....	154
5.2.2	Dateinamenindex zu Berechnungen weiterer Verbindungen.....	166
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>170</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
AIM	<i>Atoms In Molecules</i>
AnEryt	Anhydroerythritol
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i> (Basissatz-Superpositionsfehler)
catH <sub>2</sub>	Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)
CHA	<i>Chemical Hamiltonian Approach</i>
CIS	<i>Coordination Induced Shift</i>
Cptd	<i>cis</i> -1,2-Cyclopentandiol
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)
endH <sub>2</sub>	<i>cis</i> -1,2-Ethendiol
Ethg	Ethylenglykol
GIAO	<i>Gauge Including Atomic Orbitals</i>
Glyc	Glycerin
IR	Infrarot
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
Mann	Mannitol
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
NLMO	<i>Natural Localised Molecular Orbital</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Magnetische Kernresonanz)
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>
SQ	<i>Square-Pyramid</i>
TBP	<i>Trigonal-Bipyramid</i>
Thre	Threitol
TMS	Tetramethylsilan
VB	<i>Valence Bond</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)



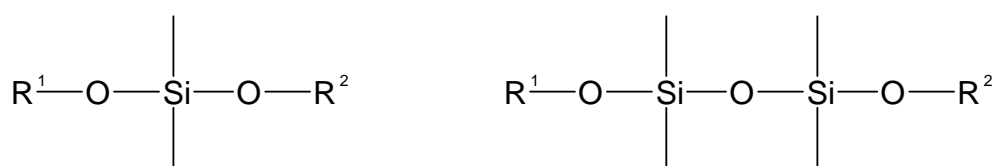
# 1 Einleitung

## 1.1 Silicium — biologische Bedeutung, Biomineralisation

Das Silicium ist nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. In der Natur kommt Silicium hauptsächlich in Silicatgesteinen in der Erdkruste vor. Das Meerwasser enthält Silicium gelöst in Form von Orthokieselsäure in Konzentrationen um  $70 \mu\text{M}$ . Die Gesamtmenge an in den Weltmeeren gelöster Kieselsäure beträgt ca. 9,6 Teratonnen<sup>[1]</sup>.

In Organismen kommt Silicium z.B. in einigen Pflanzen vor, so enthalten beispielsweise Gräser, Bambus, Palmenblätter, aber auch Dornen und Stacheln, amorphes  $\text{SiO}_2$ , das zur Verstärkung in das Gewebe eingelagert ist. Für Mensch und Tiere ist Silicium ein essentielles Spurenelement, der menschliche Körper enthält aber nur sehr wenig Silicium (ca.  $20 \text{ mg/kg}$ )<sup>[2]</sup>. Die Strukturierung anorganischer Materie durch biologische Formprozesse, also der Mechanismus über den Lebewesen z.B.  $\text{SiO}_2$  aufnehmen und strukturiert in Gewebe einbauen, wird als *Biomineralisation* bezeichnet. Die so entstehenden Biomineralien sind Verbundwerkstoffe, bestehend aus einer anorganischen Komponente und einer organischen Matrix, die strukturbestimmend ist<sup>[3]</sup>.

Die Funktion des Siliciums im Metabolismus höherer Lebewesen ist nicht eindeutig geklärt. Versuche an Ratten und Hühnern haben gezeigt, daß Siliciummangel zu schweren Schäden in Knochen- und Knorpelwachstum führt<sup>[4,5]</sup>. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde zunächst angenommen, daß Silicium, gebunden an Polysaccharide und Proteine im Bindegewebe, eine Quervernetzung der Polymerkomponenten des Bindegewebes bewirkt:



Gestützt wurde diese Theorie durch die Entdeckung, daß Osteoblasten Silicium enthalten, das an der Mineralisationsfront wachsender Knochen konzentriert wird<sup>[6]</sup>. Allerdings konnten bisher keine Bindungsstellen des Siliciums gefunden, und damit kein Mechanismus bewiesen werden<sup>[7]</sup>. Eine zum oben Erwähnten alternative Theorie besagt, daß dem Silicium in diesem Fall keine direkte biologische Funktion zukommt: Prolyl-Hydroxylase, ein für die Collagen-Biosynthese wichtiges Enzym, welches an der Hydroxylierung von Prolin in Protocollagen beteiligt ist, zeigt eine verminderte Aktivität bei Siliciummangel. Aluminium wirkt als Inhibitor dieses Enzyms. Diese Eigenschaft des Aluminiums wird in Anwesenheit von Kieselsäure<sup>[6]</sup> unterdrückt, so daß das Silicium offenbar eine Vergiftung des Enzyms durch

Aluminium verhindern kann<sup>[8,9]</sup>. Beide genannten Theorien schließen sich jedoch nicht gegenseitig aus<sup>[7]</sup>.

Manche niedere Organismen bauen aus  $\text{SiO}_2$  Schalen und Skelette auf. Hier ist besonders die Vielzahl an wohldefinierten Silicatstrukturen in den Panzern der Kieselalgen (Diatomeen) zu nennen. Diatomeen sind einzellige Lebewesen, von denen bisher mehr als 10.000 Arten bekannt sind. Sie kommen in allen Klimazonen sowohl im Meerwasser als auch in Brack- und Süßwasser vor<sup>[10]</sup>. Die Diatomeen vermögen Kieselsäure aus Gewässern sehr niedriger Kieselsäurekonzentrationen aufzunehmen, diese in ihren Zellen zu konzentrieren und daraus innerhalb von Stunden komplexe, artspezifische und wohlstrukturierte Exoskelette aus amorphem Silicat aufzubauen<sup>[7]</sup>. Über die Mechanismen der Silicataufnahme und -konzentration in den Zellen, sowie über Lager- und Transportform des Siliciums ist nur wenig bekannt. Der Aufbau der  $\text{SiO}_2$ -Exoskelette findet bei der Zellteilung statt: Die Zellwand (*Frustel*) besteht aus zwei überlappenden Halbschalen, der kleineren *Hypotheka* und der größeren *Epitheka*. Bei der Zellteilung übernimmt jede der neuen Zellen eine der beiden Halbschalen und bildet die zweite neu<sup>[3]</sup>. Das aus der Umgebung aufgenommene Silicat wird in einem Vesikel, dem SDV (*silica deposition vesicle*) konzentriert. Im SDV wird die neue Schale gebildet<sup>[10]</sup>. Versuche mit  $^{68}\text{Ge}$  als Silicium-analogem *Tracer* ergaben Hinweise darauf, daß die Aufnahme des Siliciums aus dem Wasser wahrscheinlich durch Proteine erfolgt<sup>[11,12]</sup>. Nach Analysen gereinigter Zellwände von Diatomeen sind Kohlenhydrate und Proteine an die  $\text{SiO}_2$ -Matrix gebunden oder sogar innerhalb der Matrix vorhanden<sup>[13,14]</sup>. Diese könnten im SDV als strukturbestimmende Komponenten wirksam sein<sup>[15]</sup>, so daß die Bildung der Silicatstrukturen über die Komplexierung von Kieselsäure durch Kohlenhydrate oder Hydroxygruppen von Serinresten in Proteinen erfolgen könnte. Semiempirische Berechnungen ergaben, daß der Abstand der OH-Gruppen zweier benachbarter Serinreste eines Proteins relativ genau dem Abstand zweier OH-Gruppen eines Siloxanringes entspricht, eine Komplexierung und anschließende Kondensation von Orthokieselsäuremolekülen daher also leicht möglich sein sollte<sup>[16]</sup>. Von *Sahai* und *Tossell* wurden Berechnungen auf *ab initio*- und DFT-Niveau über verschiedene Komplexierungsarten von Kieselsäure durch Serin durchgeführt<sup>[17,18]</sup>. Kürzlich konnte von *Kinrade* durch NMR-Experimente an Diatomeen erstmals eine Koordinationsverbindung des Siliciums in einem Organismus nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um sechsfach koordiniertes Silicium, wobei zumindest eine Koordinationsstelle von einem Stickstoff-Atom eingenommen wird<sup>[19]</sup>.

Sowohl wegen ihrer Strukturmerkmale (wohldefinierte Strukturen, große Oberflächen, definierte Porengrößen) als auch aufgrund der sehr milden Synthesewege im Vergleich zu technischen Silicatsynthesen, sind die Silicatstrukturen der Diatomeen für Anwendungen interessant: Während sich bei großtechnischen Silicatsynthesen Reaktionszeiten von Tagen bei hohen Temperaturen und teils hohen pH-Werten und Drücken ergeben, erfolgt die Schalenbildung der Diatomeen bei milden Temperaturen und Drücken, neutralem pH und aus zum Teil sehr niedrigen Kieselsäurekonzentrationen<sup>[3]</sup>. Ein weiterer Vorteil der von Diatomeen hergestellten Silicate ist die, im Gegensatz zu industriell hergestellten Silicaten,

sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen, die aufwendige und teure Reinigungsverfahren unnötig macht<sup>[20]</sup>.

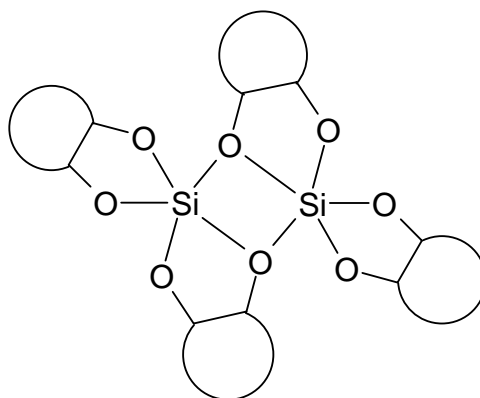
Ein besseres Verständnis der Biomineralisationswege, also der Transportformen des Siliciums in Organismen und des gezielten Aufbaus definierter Strukturen, könnte so zu neuen Synthesewegen und neuartigen Materialien führen.

## 1.2 Koordinationschemie der Silicium- und Germanium-alkoxoverbindungen

### 1.2.1 Silicium

Silicium-Sauerstoff-Verbindungen weisen normalerweise Vierfachkoordination auf (z.B. Silicate), das Silicium befindet sich dabei in tetraedrischer Umgebung. Das besondere Interesse der vorliegenden Arbeit galt dabei den spirocyclischen Kieselsäureestern. Von diesen sind bisher erst zwei Verbindungen strukturell charakterisiert worden: Zum einen das Bis(tetramethylethylendioxy)silan<sup>[21]</sup> mit Pinakol als Alkoholat-Komponente, die andere Verbindung ist das Bis(1,8-Naphthyldioxy)silan<sup>[22]</sup>. Hierbei ist das Silicium im ersten Fall Teil von zwei Chelat-Fünf-, im zweiten Fall von zwei Chelat-Sechsringen.

Silicium-Sauerstoff-Verbindungen mit Silicium in Fünffachkoordination sind in großer Zahl bekannt. Dabei handelt es sich meist entweder um anionische oder um zwitterionische Verbindungen. Das Silicium befindet sich in einer trigonal-bipyramidalen oder einer quadratisch-pyramidalen Umgebung, die fünf Koordinationsstellen bestehen entweder aus fünf Sauerstoff-Atomen oder die fünfte Koordinationsstelle wird von einem Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom besetzt<sup>[23–27]</sup>. Strukturen mit Fluor in der fünften Koordinationsstelle sind ebenfalls bekannt<sup>[28, 29]</sup>. *Hey-Hawkins*, *Dettlaff-Weglikowska*, *Thiery* und *von Schnering* konnten 1992 erstmals elektrisch neutrale Verbindungen mit fünffach von Sauerstoff koordiniertem Silicium erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisieren<sup>[30]</sup>: Es handelt sich hierbei um die Verbindungen  $[\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OPPh}_3)]$  und  $[\text{Si}(\text{cat})_2(\text{OP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3)]$ , bei denen das Silicium jeweils von zwei Catecholato- und einem Phosphanoxidliganden koordiniert ist. Von weiteren elektrisch neutralen Siliciumverbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium wurde in der Literatur berichtet, eine Röntgenstrukturanalyse und damit Gewißheit über die tatsächliche Existenz der vorgestellten Verbindungen ist jedoch nicht vorhanden<sup>[31, 32]</sup>. *Vogt*<sup>[33]</sup> konnte kürzlich ebenfalls Kristallstrukturen elektrisch neutraler Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium erhalten, die ein völlig neues Strukturprinzip aufweisen. Hierbei handelt es sich um Dimere spirocyclischer Kieselsäureester mit folgendem, allgemeinem Bindungsmuster:



Eine ähnliche dimere Verbindung eines Catecholats, das Dimer des Dichlor-phenylen-1,2-dioxysilans, wurde 1989 als Kristallstruktur in der Literatur vorgestellt, allerdings enthält diese nur vierfach koordiniertes Silicium<sup>[34]</sup>.

Mit sechsfach von Sauerstoff koordiniertem Silicium sind ebenfalls Verbindungen bekannt: Die Röntgenstruktur des Pyridiniumsalzes des Tris(catecolato)silicat(IV)-Dianions konnte erstmals 1969 von *Flynn* und *Boer* erhalten werden<sup>[35]</sup>. Eine weitere Verbindung mit sechsfach von Sauerstoff umgebenem Silicium ist das Bariumsalz des Tris(ethandiolato)silicat(IV)-Dianions<sup>[36]</sup>. Von *Benner* konnte erstmals eine Verbindung von sechsfach koordiniertem Silicium mit einem Zuckeralkohol als Liganden, das  $\text{Na}_3\Lambda\text{-[Si(D-Mann3,4H}_{-2}\text{)}_3\text{H}_{-1}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert werden<sup>[37]</sup>. Diese Verbindungen enthalten Silicium in oktaedrischer Umgebung und sind im wässrigen Medium bei geeigneten pH-Werten stabil.

## 1.2.2 Germanium

Spirocyclische Germaniumsäureester mit vierfach koordiniertem Germanium als analoge Verbindungen zu den oben erwähnten spirocyclischen Kieselsäureestern konnten bisher nicht strukturell charakterisiert werden, hierzu existieren lediglich Untersuchungen in Lösung<sup>[38]</sup>. Strukturelle Analoga zu den fünffach koordinierten, zwitterionischen Siliciumverbindungen sind mit Germanium bekannt<sup>[26]</sup>, von *Benner*, *Klüfers* und *Schuhmacher* konnte die der Siliciumverbindung  $\text{Li[Si(AnErytH}_{-2}\text{)}_2\text{(OH)]} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[23]</sup> entsprechende Germaniumverbindung  $\text{Li[Ge(AnErytH}_{-2}\text{)}_2\text{(OH)]} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[23]</sup> als Kristallstruktur erhalten werden.

Strukturen mit sechsfacher Koordination am Germanium sind ebenfalls literaturbekannt. Es existieren zum einen Verbindungen analog zu bekannten Siliciumverbindungen, wie z.B. das Kaliumsalz des Tris(catecolato)germanat(IV)-Dianions<sup>[39]</sup> oder auch das Kaliumsalz des Tris(oxalato)germanat(IV)-Dianions<sup>[40]</sup>. Zum anderen sind Verbindungen bekannt, in denen das Germanium von zwei zweizähligen Liganden und zusätzlich von zwei Lösungsmittelmolekülen koordiniert wird<sup>[41, 42]</sup>. In diesen Verbindungen treten am

Germanium je vier kurze (ca. 1,8–1,9 Å) und zwei längere (ca. 1,95–2,0 Å) Ge-O-Abstände auf. Die kurzen Abstände stammen dabei von den Ge-O-Bindungen zu den beiden Chelatliganden, die langen Abstände von den Ge-O-Bindungen zu den Lösungsmittelmolekülen.

### 1.3 Quantenchemische Methoden in der Chemie

Die Theoretische Chemie hat in den letzten Jahren infolge der raschen Entwicklung immer leistungsfähigerer Rechner und Dank der Entwicklung neuer Methoden stark an Bedeutung gewonnen. Hierbei ist insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (Nobelpreis 1998 für *John Pople* und *Walter Kohn*) zu erwähnen, die sich als sehr leistungsfähige Methode bei, vor allem im Vergleich zu Post-Hartree-Fock-Methoden, relativ moderatem Rechenzeitaufwand erwiesen hat. Durch die ständige Entwicklung neuer Dichtefunktionale konnte die Dichtefunktionaltheorie immer weiter verbessert und ihre Anwendbarkeit erweitert werden. Besonders hervorzuheben ist hier die Einführung der Hybridfunktionale, von denen der bekannteste Vertreter B3LYP das zur Zeit populärste Funktional darstellt.

So wurde die Berechnung immer größerer Moleküle auf hohen theoretischen Niveaus möglich. Infolge dieser Entwicklungen hat in den letzten Jahren die Zahl der Veröffentlichungen mit Ergebnissen aus quantenchemischen Berechnungen stark zugenommen.

#### 1.3.1 Der Basissatz-Superpositionsfehler

Der Basissatz-Superpositionsfehler (*Basis Set Superposition Error*, BSSE)<sup>[43]</sup> tritt immer dann auf, wenn zwei Teilchen in Wechselwirkung miteinander stehen und die Wechselwirkungsenergie berechnet werden soll. Der Effekt rührt prinzipiell daher, daß jeder verwendete Basissatz endlich und damit unvollständig ist: In einem System A-B werden die Basisfunktionen von A zum Teil zur Beschreibung von B herangezogen und umgekehrt. Dies führt zu einem vergrößerten Basissatz von A und B im System A-B gegenüber freiem A bzw. B. Das Dimer A-B wird also energetisch abgesenkt, da für die Komponenten A und B im Dimer ein besserer Basissatz zur Verfügung steht; die resultierende Energie von A-B ist demnach zu niedrig, das Dimer wird künstlich stabilisiert.

Dieser Fehler wird mit zunehmender Größe des verwendeten Basissatzes kleiner und verschwindet am Basissatz-Limit, also bei Verwendung einer unendlichen Basis. Zur Korrektur des BSSE existieren verschiedene Verfahren, von denen die wichtigsten hier kurz vorgestellt werden:



- Die *Chemical Hamiltonian* (CHA)-Methode<sup>[44]</sup>:  
Diese Methode verwendet einen modifizierten Hamilton-Operator, in dem die Terme, die den BSSE verursachen, eliminiert werden. Auf diese Weise wird der BSSE nicht erst nachträglich korrigiert, sondern von Anfang an vermieden. Die CHA-Methode ist nur für die Beschreibung von schwachen Wechselwirkungen geeignet. Kürzlich wurde eine Modifikation dieser Methode vorgestellt, um auch starke (kovalente, ionische) Wechselwirkungen auf diese Weise behandeln zu können<sup>[45]</sup>. Ein Nachteil ist, daß diese Methoden schwierig zu implementieren sind.
- Die *Counterpoise*-Methode<sup>[46, 47]</sup>:  
Mit dieser Methode, die erstmals von *Boys* und *Bernardi* vorgestellt wurde, wird der BSSE nachträglich korrigiert. Die Dimerisierungsenergie für ein Dimer A-B wird zunächst auf dem üblichen Weg wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{\text{Dimerisierung}} = E(\text{AB})_{\text{ab}}^* - [E(\text{A})_{\text{a}} + E(\text{B})_{\text{b}}]$$

Hierbei gibt ein \* die Geometrie des Dimers an, a bzw. b bezeichnen die Basissätze der Monomere, ab den Basissatz des Dimers, bestehend aus den Basisfunktionen beider Monomere. Für die *Counterpoise*-Korrektur werden vier zusätzliche Rechnungen benötigt. Zum einen wird die Energie für jedes der beiden Monomere mit der Geometrie, in der sie im Dimer vorliegen, berechnet. Diese beiden Rechnungen werden nochmals durchgeführt, dann allerdings nicht mehr nur mit dem einfachen Basissatz des jeweiligen Monomers, sondern zusätzlich mit den Basisfunktionen (aber *ohne* die Atome) des anderen Monomers an den Positionen der jeweiligen Atome dieses Monomers. Solche Basisfunktionen werden *Ghost*-Orbitale genannt.

Der Term zur Korrektur des BSSE ergibt sich zu:

$$\Delta E_{\text{CP}} = [E(\text{A})_{\text{ab}}^* + E(\text{B})_{\text{ab}}^*] - [E(\text{A})_{\text{a}}^* + E(\text{B})_{\text{b}}^*]$$

Die korrigierte Dimerisierungsenergie ist dann:

$$\Delta E_{\text{Korr.}} = \Delta E_{\text{Dimerisierung}} - \Delta E_{\text{CP}}$$

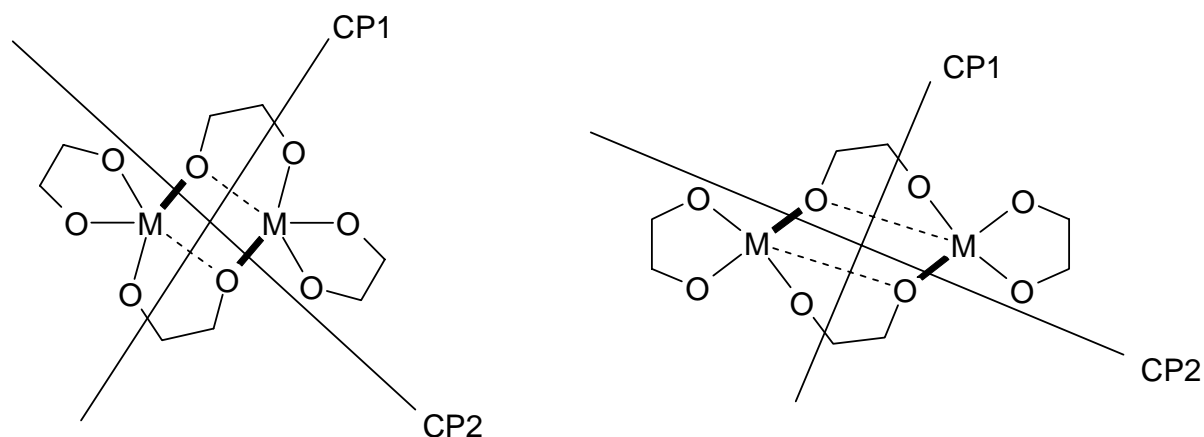
Von dieser Methode existieren mehrere Variationen<sup>[48]</sup>. Die bei weitem gebräuchlichste, manchmal als *Full Counterpoise Procedure* (FCP) bezeichnet, berücksichtigt sowohl die besetzten als auch die virtuellen Orbitale bei der Verwendung von *Ghost*-Orbitalen. In der *Virtual Counterpoise Procedure* (VCP) werden nur die virtuellen Orbitale des zweiten Monomers als *Ghost*-Orbitale benutzt.

Die von *Boys* und *Bernardi* vorgeschlagene *Counterpoise*-Methode war ursprünglich nur für die Behandlung von Dimeren ausgelegt. Für die Anwendung von *Counterpoise*-Korrekturen auf  $n$ -mere existieren verschiedene Möglichkeiten.

- Die Unterteilung des  $n$ -mers in ein Monomer und ein  $(n-1)$ -mer und das Behandeln dieses Systems als Dimer. *Turi* und *Dannenbergl*<sup>[49]</sup> konnten jedoch zeigen, daß dieses Verfahren nicht eindeutig ist. Je nachdem, wie die Zerteilung des  $n$ -mers in zwei Komponenten erfolgt, resultiert ein anderer BSSE und damit eine andere Wechselwirkungsenergie.
  - Zerteilung des  $n$ -mers in  $n$  Monomere und Berechnung jedes Monomers in der Monomer- und in der vollen  $n$ -mer-Basis. Diese Methode liefert eindeutige BSSE-Korrekturen und wurde von *Turi* und *Dannenbergl* zur Behandlung von  $n$ -meren vorgeschlagen.
  - *Valiron* und *Mayer*<sup>[50]</sup> entwickelten eine Alternative zu obigem Verfahren, die einem Störungstheorie-Ansatz ähnelt. Der Einsatz dieser Methode ist jedoch sehr aufwendig und schon für ein Tetramer praktisch nicht mehr durchführbar.
- Große Basissätze  
Ein anderer möglicher Weg zur Vermeidung des BSSE ist die Verwendung von Basissätzen, die so groß sind, daß der BSSE im Vergleich zur zu berechnenden Wechselwirkungsenergie vernachlässigbar klein ist. Dies ist allerdings in sehr vielen Fällen nicht praktikabel, da sich so vor allem für größere Systeme ein extremer Rechenzeitaufwand ergeben würde.

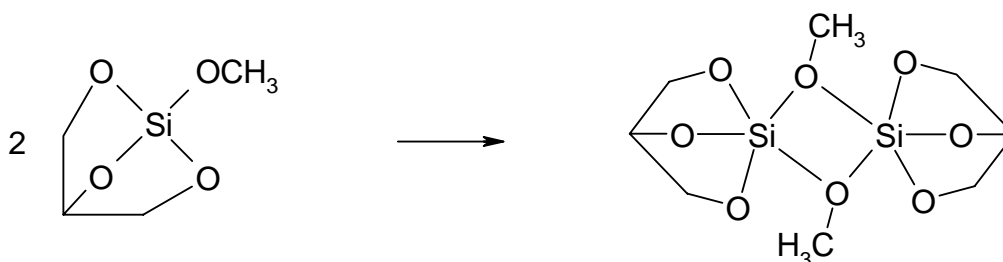
### 1.3.2 Verschiedene *Counterpoise*-Berechnungen am Modell

Die in dieser Arbeit behandelten Dimere lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen: Dimere mit fünffach- und Dimere mit vierfachkoordiniertem Silicium, Germanium bzw. Zinn. In beiden Fällen treten in den Dimeren sowohl kurze als auch lange M-O-Abstände auf, die bei der Dimerisierung zweier Monomere neu gebildeten M-O-Bindungen stellen aber jeweils die kürzeren M-O-Abstände dar (Abbildung 1.1). Um den BSSE mittels der *Counterpoise*-Methode zu korrigieren, wäre eine Teilung der Dimere in zwei Monomer-Fragmente gemäß CP1 in Abbildung 1.1 wünschenswert, bei der die jeweils langen M-O-Kontakte zerteilt werden. In beiden Fällen ist allerdings nur ein Schnitt gemäß CP2 möglich, mit dem die kürzeren M-O-Abstände getrennt werden.



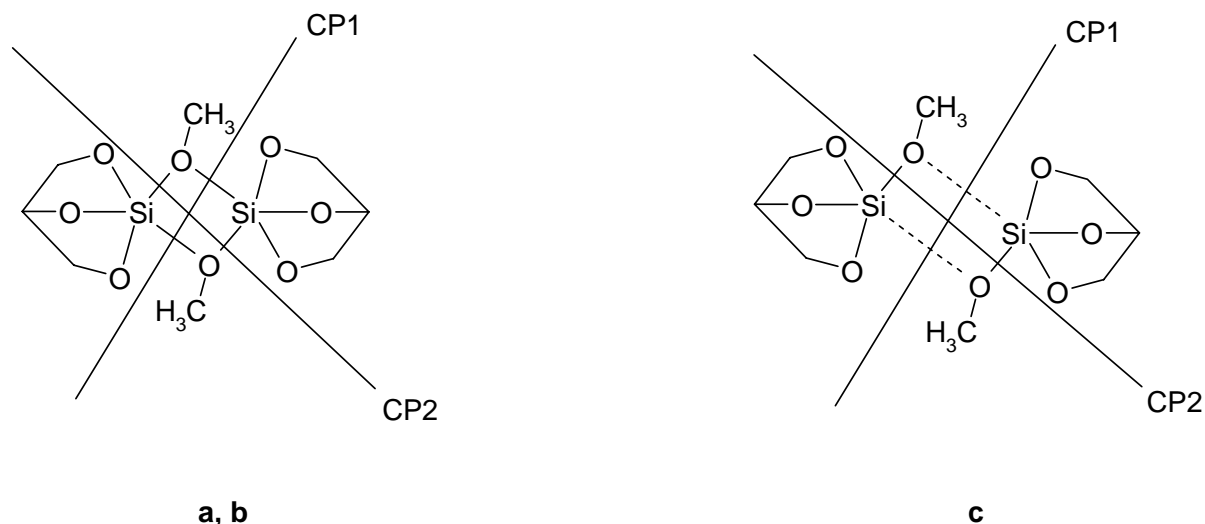
**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung von Dimeren mit fünffach- bzw. vierfachkoordiniertem M (M = Si, Ge, Sn). Die bei der Dimerisierung gebildeten Bindungen sind fett, die langen M-O-Abstände gestrichelt dargestellt.

Um einen Eindruck der Güte von auf diese Weise durchgeführten *Counterpoise*-Korrekturen zu erhalten, wurden an einem Modellsystem (Abbildung 1.2), bei dem beide Arten der Zerteilung des Dimers in Monomer-Fragmente möglich sind, Berechnungen mit verschiedenen Basissätzen durchgeführt.



**Abbildung 1.2:** Bildung des Modell-Dimers  $[\{\text{Si}(\text{OMe})\text{GlycH}_{-3}\}_2]$  aus zwei Monomeren  $\text{Si}(\text{OMe})\text{GlycH}_{-3}$ .

Von der Modellverbindung wurden drei verschiedene Dimere berechnet: zum einen die Minimumstruktur (**a**, Si-O-Abstände des  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Vierrings: 1,748 Å und 1,860 Å), zum anderen ein zu **a** ähnliches Dimer, bei dem die Si-O-Abstände des  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Vierrings auf den Werten des Dimers  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  (**2a**) festgehalten wurden (**b**, Si-O-Abstände: 1,735 Å und 2,024 Å), des weiteren ein Dimer, bei dem zwei der Si-O-Abstände auf einem Wert von 3 Å festgehalten wurden (**c**, Si-O-Abstände: 1,621 Å und 3,000 Å). Alle drei Dimere besitzen die Punktgruppe  $C_{2h}$ . Bei den Dimeren **b** und **c** wurden jeweils nur die angegebenen Parameter konstant gehalten und die Restgeometrien optimiert. Die Dimere **a** und **b** sollen dabei als Modell für Dimere mit Fünffach-, das Dimer **c** als Modell für Dimere mit Vierfachkoordination dienen. Tabelle 1.1 zeigt die Dimerisierungsenergien der drei Dimere auf den verschiedenen verwendeten Niveaus.



**Abbildung 1.3:** Die drei berechneten Dimere  $[\{\text{Si}(\text{OMe})\text{GlycH}_{-3}\}_2]$ . Die zur Durchführung der *Counterpoise*-Berechnungen gemachten Zerteilungen der Dimere in Monomer-Fragmente sind jeweils mit CP1 bzw. CP2 markiert.

**Tabelle 1.1:** Relative Energien für die Dimerisierungen zu den drei Dimeren  $[\{\text{Si}(\text{OMe})\text{GlycH}_{-3}\}_2]$  (a, b, c; ohne Nullpunktkorrektur). Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind sowohl die nicht korrigierten, als auch die gemäß CP1 bzw. CP2 BSSE-korrigierten Werte aufgeführt. Der berechnete BSSE ist jeweils nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben. Für alle aufgeführten Berechnungen wurden die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierten Geometrien verwendet. In der Tabelle sind jeweils nur die für die Singlepoint-Berechnungen verwendeten Basissätze angegeben, in allen Fällen wurde das B3LYP-Funktional benutzt.

Basissatz	Dimer a			Dimer b		
	unkorr.	CP1	CP2	unkorr.	CP1	CP2
6-31G(d)	-76,2	-40,1(36,1)	-27,6(48,6)	-62,4	-31,2(31,2)	-11,4(50,9)
6-31G(d,p)	-77,2	-40,8(36,4)	-28,6(48,7)	-63,1	-31,7(31,4)	-12,2(50,9)
6-31+G(d,p)	-63,3	-45,4(17,9)	-43,2(20,1)	-48,8	-33,5(15,3)	-29,8(19,0)
6-31++G(d,p)	-63,2	-45,3(17,9)	-42,9(20,3)	-48,8	-33,4(15,4)	-29,6(19,2)
6-311++G(2d,p)	-42,9	-29,6(13,3)	-27,8(15,2)	-28,7	-16,8(11,9)	-14,3(14,4)
6-311++G(2df,p)	-45,3	-33,6(11,6)	-33,2(12,1)	-29,0	-19,2 (9,8)	-17,4(11,6)
cc-pVDZ	-103,4	-50,6(52,8)	-45,8(57,6)	-91,4	-45,4(45,9)	-30,8(60,5)
aug-cc-pVDZ	-84,4	-56,0(28,4)	-57,6(26,7)	-70,6	-46,3(24,2)	-45,9(24,7)
cc-pVTZ	-50,4	-35,8(14,5)	-33,1(17,2)	-35,0	-22,3(12,7)	-16,9(18,0)
aug-cc-pVTZ	-46,5	-38,7 (7,9)	-38,5 (8,0)	-30,8	-24,4 (6,4)	-23,2 (7,5)

Tabelle 1.1 (Fortsetzung).

Basissatz	Dimer c		
	unkorr.	CP1	CP2
<b>6-31G(d)</b>	5,5	26,0(20,5)	54,5(49,0)
<b>6-31G(d,p)</b>	5,0	25,6(20,6)	53,9(48,9)
<b>6-31+G(d,p)</b>	14,7	22,2 (7,5)	30,6(15,9)
<b>6-31++G(d,p)</b>	14,5	22,2 (7,7)	30,9(16,4)
<b>6-311++G(2d,p)</b>	19,1	24,9 (5,8)	29,9(10,8)
<b>6-311++G(2df,p)</b>	22,3	26,6 (4,3)	33,0(10,7)
<b>cc-pVDZ</b>	-3,9	20,1(24,0)	61,9(65,8)
<b>aug-cc-pVDZ</b>	12,0	20,3 (8,3)	35,6(23,6)
<b>cc-pVTZ</b>	17,6	28,2 (8,6)	37,0(19,4)
<b>aug-cc-pVTZ</b>	22,6	25,1 (2,5)	30,6 (8,0)

Für die Dimere **a** und **b** zeigt sich, daß sich die Werte für den nach CP1 und CP2 berechneten BSSE bei kleinen Basissätzen (6-31G(d), 6-31G(d,p), cc-pVDZ) relativ stark unterscheiden. Werden größere Basissätze verwendet, so wird dieser Unterschied immer kleiner. Korrekturen nach CP1 oder CP2 liefern nahezu gleiche Ergebnisse. Ein etwas anderes Bild ergibt sich für das Dimer **c**: zwar werden die beiden verschiedenen Korrekturen auch hier mit zunehmender Größe des Basissatzes ähnlicher, allerdings der nach CP2 korrigierten zu den nach CP1 korrigierten Dimerisierungsenergien etwa genauso groß wie der Unterschied der CP1-Energien zu den unkorrigierten Energien. Eine Korrektur nach CP2 ist hier also möglich, liefert aber keine besseren Energien.

Für die untersuchten Tri- und Tetramere wurden analoge Schnitte zur Durchführung der *Counterpoise*-Korrekturen angewandt, Tri- bzw. Tetramere wurden dabei in jeweils drei bzw. vier Fragmente zerteilt. Die Schnitte bei den vierfachkoordinierten Silicium-Verbindungen entsprechen dabei in etwa denen des Modell-Dimers **c**. Die Ergebnisse der *Counterpoise*-Korrekturen sollten daher grob denen für das Dimer **c** ähneln. Ein mögliches Problem stellen die nicht-endständigen Monomerfragmente dar, da diese noch stärker als die endständigen Gruppen verzerrt sind. Eine genaue Abschätzung ist anhand des hier verwendeten Modells jedoch nicht ohne weiteres möglich.

### 1.3.3 Dichtefunktionalmethoden für die Elemente Si, Ge und Sn

Verschiedene Arbeiten der letzten Zeit konnten zeigen, daß mit DFT-Methoden für Verbindungen mit Elementen der IV. Hauptgruppe zuverlässige Ergebnisse möglich sind. Untersuchungen an Silanen sowie systematische Untersuchungen von analogen Verbindungen der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei ergaben, daß mit DFT-Methoden, insbesondere bei Verwendung des B3LYP-Funktional, Resultate erzielt werden können, die

mit Berechnungen auf MP2- oder QCISD- und CCD-Niveau vergleichbar sind<sup>[51–53]</sup>. Bei den in der Literatur bekannten Untersuchungen wurden unter anderem die Basissätze von *Pople* verwendet<sup>[51, 52, 54]</sup>. Für Verbindungen mit Germanium, Zinn und Blei lieferte die Verwendung der Pseudopotentiale und Valenzbasissätze der Stuttgarter Gruppe<sup>[55]</sup> in Verbindung mit den *Pople*-Basen für die übrigen Elemente gute Ergebnisse<sup>[52, 56]</sup>. Kürzlich wurden von *Martin* und *Sundermann*<sup>[57]</sup> *correlation consistent* Valenzbasissätze für die Elemente Ga–Kr und In–Xe zur Verwendung mit den Pseudopotentialen der Stuttgarter Gruppe vorgestellt. Vergleiche mit All-Elektronen-Berechnungen (für Elemente der 3. Periode) und experimentellen Ergebnissen von kleinen Molekülen zeigten eine gute Übereinstimmung der Resultate.

## 1.4 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit gliedert sich in mehrere Bereiche:

- Basierend auf den Ergebnissen von *Vogt*<sup>[33]</sup> sollte die beobachtete Dimerenbildung mit quantenchemischen Methoden genauer untersucht werden, um Reaktionsenergien und einen Mechanismus für die Dimerisierung zu bestimmen.
- Weiterführend sollten Untersuchungen an polymeren Silicium-Polyol-Verbindungen durchgeführt werden. Hierzu wurden, ausgehend von mono- und dimeren Spezies Tri- und Tetramere berechnet, um evtl. auf Eigenschaften polymerer Verbindungen extrapolieren zu können.
- Ausgehend von den mit Silicium erhaltenen Ergebnissen sollte das Verhalten entsprechender Germaniumverbindungen untersucht werden, um Analogien und Unterschiede zu den bekannten Siliciumverbindungen zu erfassen.
- Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Berechnungen von <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren an verschiedenen Silicium-Polyol-Verbindungen durchgeführt. Durch Anwendung und Vergleich von verschiedenen Methoden sollte die Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen überprüft werden. Dadurch sollte die Anwendbarkeit auf die Praxis untersucht werden, um evtl. durch berechnete Spektren die Zuordnung von Signalen zu ermöglichen und Strukturvorschläge auf Basis von NMR-Spektren zu überprüfen.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Methoden

Alle Berechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian 98<sup>[58]</sup>, Jaguar 4,1/4,2<sup>[59]</sup> und Turbomole 5,3<sup>[60]</sup> durchgeführt. Bindungslängen sind in Angström, Ladungen in atomaren Einheiten angegeben. Alle stationären Punkte wurden mittels Frequenzanalysen charakterisiert, Minimumstrukturen zeichnen sich dabei durch 0,<sup>1</sup> Übergangszustände durch eine imaginäre Frequenz aus. Alle angegebenen Energien sind relative Energien und enthalten (sofern nicht anders angegeben) unskalierte Nullpunktskorrekturen. Angegebene Symmetrien wurden jeweils vorgegeben und alle Berechnungen in der jeweiligen Punktgruppe durchgeführt. Für Verbindungen, zu denen keine Punktgruppe angegeben ist, wurden alle Berechnungen in der Punktgruppe  $C_1$  durchgeführt. Basissatz-Superpositionsfehler (*Basis Set Superposition Error*, BSSE)<sup>[43]</sup> wurden mittels der *Counterpoise*-Methode nach *Boys* und *Bernardi*<sup>[46, 47]</sup> korrigiert. Für die Korrektur des BSSE der Tri- und Tetramere wurde die von *Turi* und *Dannenberg*<sup>[49]</sup> empfohlene Vorgehensweise angewandt. Alle für die *Counterpoise*-Korrekturen verwendeten Fragmente wurden im Singulettzustand berechnet.

Die AIM<sup>[61]</sup>-Analysen wurden mit dem Programmpaket AIM2000<sup>[62]</sup> durchgeführt, für NBO-Analysen wurde die Implementierung des NBO-Programms Version 3,1 in Gaussian 98 benutzt<sup>[63]</sup>. Die im Folgenden als „NBO-Bindungsordnungen“ angegebenen Bindungsordnungen entsprechen den NLMO/NPA-Bindungsordnungen der NBO-Analyse<sup>[64]</sup>. NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode berechnet<sup>[65]</sup>. <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen sind relativ zum Standard TMS (= 0 ppm) angegeben.

Für Germanium und Zinn wurden jeweils quasi-relativistische Pseudopotentiale verwendet<sup>2</sup>, die im Falle des Germaniums 28 Elektronen ([Ar]3d<sup>10</sup>) und im Falle des Zinns 46 Elektronen ([Kr]4d<sup>10</sup>) beinhalten. In Verbindung mit dem 6-31G(d) Basissatz für alle übrigen Elemente wurde für Germanium und Zinn jeweils ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-GTO Valenzbasissatz verwendet. Analog wurde bei Verwendung des cc-pVTZ Basissatzes für Germanium und Zinn je ein (14s10p2d1f)/[3s3p2d1f]-GTO und bei Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes ein (15s11p3d2f)/[4s4p3d2f]-GTO Valenzbasissatz benutzt. Sowohl die verwendeten Pseudopotentiale als auch die für die Valenzelektronen benutzten Basissätze sind die der Stuttgarter Gruppe<sup>[55, 57]</sup>.

IRCs und Edukt-Komplexe wurden aus Rechenzeitgründen jeweils nur für die Modellsysteme mit Ethandiol bzw. *cis*-1,2-Ethendiol als Liganden berechnet.

---

<sup>1</sup> Ausnahmen hiervon sind die Moleküle **19**, **21**, und **33a** mit jeweils einer imaginären Frequenz von -1,4, -5,9 und -12,7 cm<sup>-1</sup>.

<sup>2</sup> Für die Elemente Germanium und Zinn wurden Pseudopotentiale verwendet um zum einen Rechenzeit zu sparen und zum anderen eine bessere Beschreibung der jeweiligen Atome zu erreichen. Zudem wären für Zinn all-Elektronen-Rechnungen, zumindest mit den verwendeten Basissätzen, nicht möglich.

---

Die Ringfaltungparameter wurden mit Hilfe des Programms Platon<sup>[66]</sup> bestimmt, für das Fitten von Funktionen wurde das Programm Origin 6,0<sup>[67]</sup> benutzt.

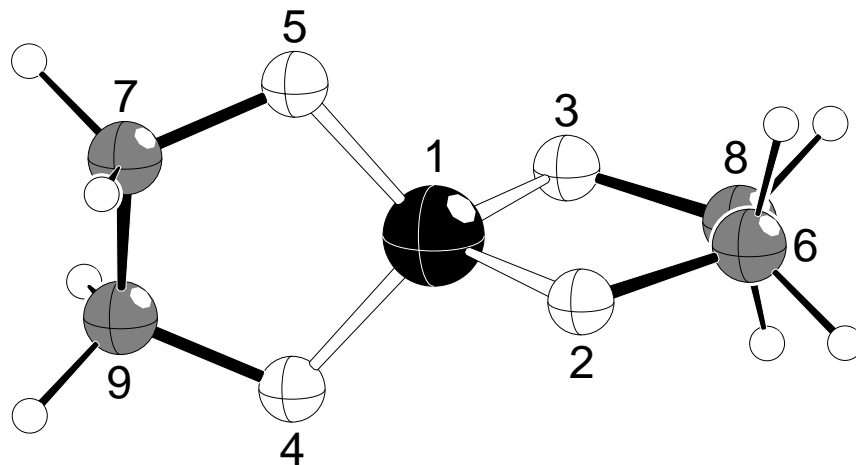


## 2.2 Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäureester

### 2.2.1 Ethylenglykol als Ligand: Ein Modellsystem für einfache 1,2-Diolatoliganden

Basierend auf den Ergebnissen von Vogt<sup>[33]</sup> (s. a. Abschnitt 1.2.1) sollte zunächst der Mechanismus der Dimerisierung untersucht werden. Hierzu wurde als Modellsystem der Ligand Ethylenglykol gewählt. Als kleines Molekül und gleichzeitig einfachstes Beispiel eines 1,2-Diols wurde das Ethylenglykol auch im Hinblick auf die Untersuchung von oligomeren und polymeren Verbindungen (s. Abschnitt 2.3) als Modellsystem verwendet.

#### 2.2.1.1 Das Monomer $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ : der spirocyclische Kieselsäureester des Ethylenglykols



**Abbildung 2.1:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **1** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Das Molekül  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$  (Abbildung 2.1) besitzt  $D_2$ -Symmetrie<sup>[69]</sup>, eine Achse verläuft durch das Silicium und halbiert die beiden C-C-Bindungen, die anderen beiden  $C_2$ -Achsen stehen senkrecht dazu und gehen ebenfalls durch das Silicium-Atom. Das Silicium ist verzerrt tetraedisch koordiniert, die endocyclischen O-Si-O-Winkel betragen  $98,1^\circ$  und sind damit, bedingt durch die beiden Chelat-Fünfringe, kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Die exocyclischen O-Si-O-Winkel sind mit  $112,0^\circ$  (2-1-4) und  $119,0^\circ$  (2-1-5) jeweils größer als der ideale Winkel von  $109,5^\circ$ . Die O-C-C-O-Torsionswinkel betragen  $32,0^\circ$ . Die Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie stimmen sehr gut mit den von

*Schomburg*<sup>[21]</sup> am Bis(tetramethylethylendioxy)silan beobachteten Werten überein (O-Si-O<sub>endocycl.</sub> 98,3(2)° bzw. 98,8(2)°, O-Si-O<sub>exocycl.</sub> 114,1(2)° bzw. 116,3(2)°). Die Si-O-Bindungslängen sind mit 1,657 Å etwas länger als die von *Schomburg* angegebenen (1,622(3) Å bzw. 1,628(3) Å). Die C-O Bindungslängen weichen mit 1,436 Å am deutlichsten von denen des Bis(tetramethylethylendioxy)silans (1,477(5) Å bzw. 1,475(5) Å) ab.

Tabelle 2.1 zeigt die mittels NBO-Analyse bestimmten Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen sowie die NPA-Partialladungen für das Silicium- und die Sauerstoff-Atome.

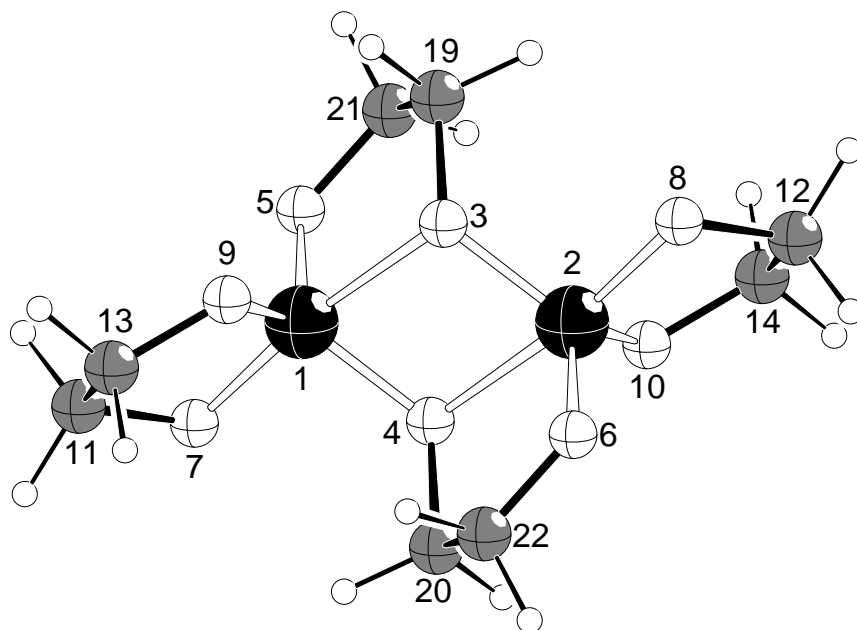
**Tabelle 2.1:** NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindung und NPA-Partiallungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome in **1** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung/Atom	Bindungsordnungen/Partialladungen (NBO/NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>Bindungsordnung:</b>			
Si-O	0,37	0,38	0,37
<b>Partialladungen:</b>			
Si	2,40	2,39	2,42
O	-0,91	-0,88	-0,89

Die Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen sind sehr niedrig. Mit einem Wert von ca. 0,4 weichen diese sehr stark von 1, was einer rein kovalenten Einfachbindung entsprechen würde, ab. Anscheinend liegt bei diesen Bindungen also ein vergleichsweise hoher ionischer Anteil vor. Die Partialladungen der Silicium- und Sauerstoffatome bestätigen diesen Befund.

### 2.2.1.2 Ein Dimer [ $\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2$ ] mit Silicium in Fünffachkoordination

Zwei Monomere  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$  (**1**) können unter Ausbildung je einer neuen Si-O-Bindung pro Silicium-Atom zu einem Molekül [ $\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2$ ] (**2a**, Abbildung 2.2) dimerisieren. Das allgemeine Bindungsmuster entspricht dem der von *Vogt*<sup>[33]</sup> mit Cyclopentandiol und Anhydroerythrit als Kristallstrukturen erhaltenen Dimere: Bei der Dimerisierung werden zwar zwei neue Bindungen gebildet, aber keine im Monomer vorhandenen Bindungen vollständig gelöst. Das Dimer **2a** enthält demnach also zwei jeweils fünffach von Sauerstoff koordinierte Silicium-Atome, die Sauerstoff-Atome 3 und 4 koordinieren dabei an jeweils zwei Silicium-Atome.



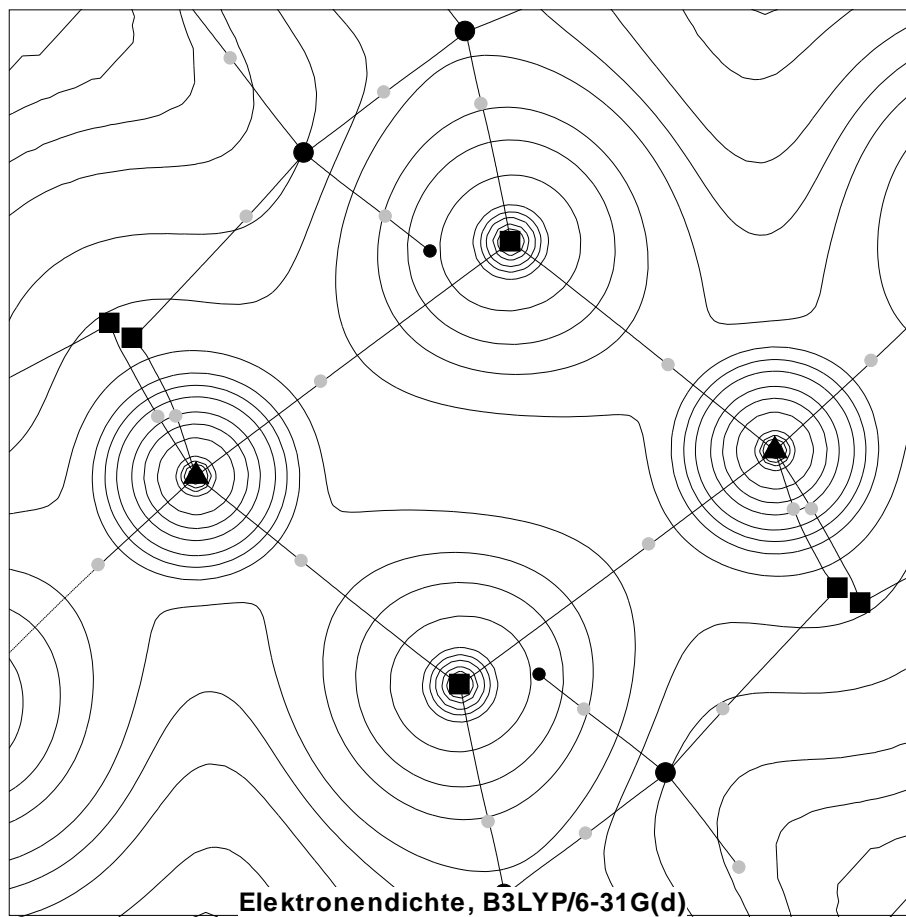
**Abbildung 2.2:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **2a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Durch das Zustandekommen zweier neuer Si-O-Bindungen bildet sich ein Viereck, bestehend aus Si-O-Si-O bzw. ein Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring, welcher sich aus zwei längeren und zwei kürzeren Bindungen zusammensetzt. Wie in Abbildung 2.2 zu erkennen ist, machen die beiden bei der Dimerisierung neu gebildeten Bindungen die kürzeren Kanten des Vierecks aus. Die Silicium-Atome sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, die Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie auf der Berry-Pseudo-Rotations-Koordinate beträgt 14,3 %<sup>[70]</sup>. Das Molekül ist C<sub>i</sub>-symmetrisch, das Inversionszentrum liegt genau in der Mitte des Si-O-Si-O-Vierecks. Infolge der Dimerisierung wurde je ein Si-O-Abstand (1-3 bzw. 2-4) jeder Monomereinheit mit 2,024 Å gegenüber den anderen deutlich aufgeweitet, die neu gebildeten Si-O-Bindungen (1-4 bzw. 2-3) sind dagegen mit 1,735 Å nur vergleichsweise wenig länger als die übrigen Si-O-Abstände. Die beiden Si-O-Bindungen 1-7 und 1-9 (bzw. 2-8 und 2-10) der endständigen Chelatliganden sind mit 1,688 Å und 1,677 Å gegenüber dem Monomer **1** etwas verlängert.

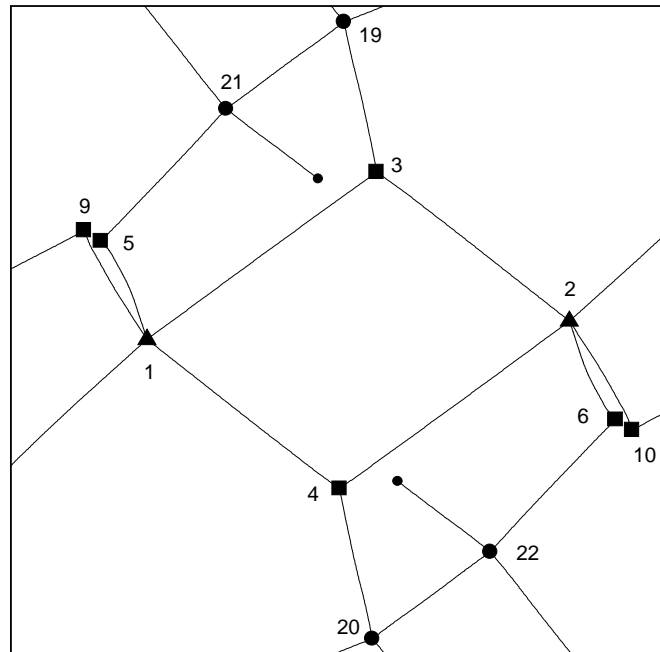
**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **2a** (Bindungswinkel, die weniger als 5° von der Idealgeometrie (trigonale Bipyramide) abweichen, sind (mit Ausnahme des Winkels 7-1-9) nicht angegeben). Abstände in Å, Winkel in °.

Bindung	Abstand	Bindungswinkel	Winkel	Torsions- Winkel	Winkel
1-5	1,664	4-1-5	114,8	7-11-13-9	31,0
1-7	1,688	3-1-7	171,7	3-19-21-5	36,4
1-9	1,677	3-1-4	75,0		
1-4	1,735	3-1-5	84,4		
1-3	2,024	7-1-4	97,6		
		7-1-5	102,3		
		7-1-9	94,70		

Die Bindungsverhältnisse der Silicium-Atome des Dimers **2a** wurden mittels AIM- und NBO-Analysen untersucht. Mit einer AIM-Analyse konnten für alle in Abbildung 2.2 dargestellten Bindungen des Dimers **2a** kritische Bindungspunkte gefunden werden. Dies belegt, daß auch für die mit 2,024 Å relativ langen Si-O-Abstände zwischen 1 und 3 bzw. 2 und 4 tatsächliche Bindungen mit einem Maximum an Elektronendichte zwischen den beteiligten Atomen vorliegen. Abbildung 2.3 zeigt ein Höhenliniendiagramm der Elektronendichte des Dimers **2a**, als Darstellungsebene wurde hierfür die Ebene des Si-O-Si-O-Vierecks gewählt. Zusätzlich eingezeichnet sind neben den Atomen die kritischen Bindungspunkte sowie die Bindungspfade. In der Abbildung ist bereits deutlich zu erkennen, daß die Elektronendichte zwischen 1 und 3 bzw. 2 und 4 sehr gering ist und damit die beiden langen Si-O-Bindungen des Dimers **2a** relativ schwach sind. Dies wird durch die in Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 aufgeführten, mittels AIM- und NBO-Analysen auf verschiedenen theoretischen Niveaus berechneten, Bindungsordnungen bestätigt.



**Abbildung 2.3:** Elektronendichte-Plot des Dimers **2a**, dargestellt ist die Ebene des Si-O-Si-O-Vierecks (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz, Dreiecke; O: schwarz, Quadrate; C: schwarz, Kreise (groß); H: schwarz, Kreise (klein)). Zusätzlich dargestellt sind die mit der AIM-Methode berechneten kritischen Punkte der Bindungen (grau, Kreise), sowie die Bindungspfade (schwarze Verbindungslinien).



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Plots in Abbildung 2.3. Dargestellt sind lediglich die kritischen Punkte der Atome sowie die Bindungspfade. Zusätzlich sind die Atomnummern eingezeichnet, um einen Vergleich mit der Darstellung von **2a** in Abbildung 2.2 sowie den in Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 angegebenen Bindungsordnungen zu erleichtern.

**Tabelle 2.3:** AIM-Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen in **2a** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung	Bindungsordnungen (AIM)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-3/2-4	0,14	0,13	0,13
1-4/2-3	0,29	0,28	0,28
1-5/2-6	0,37	0,35	0,35
1-7/2-8	0,33	0,32	0,32
1-9/2-10	0,37	0,35	0,34

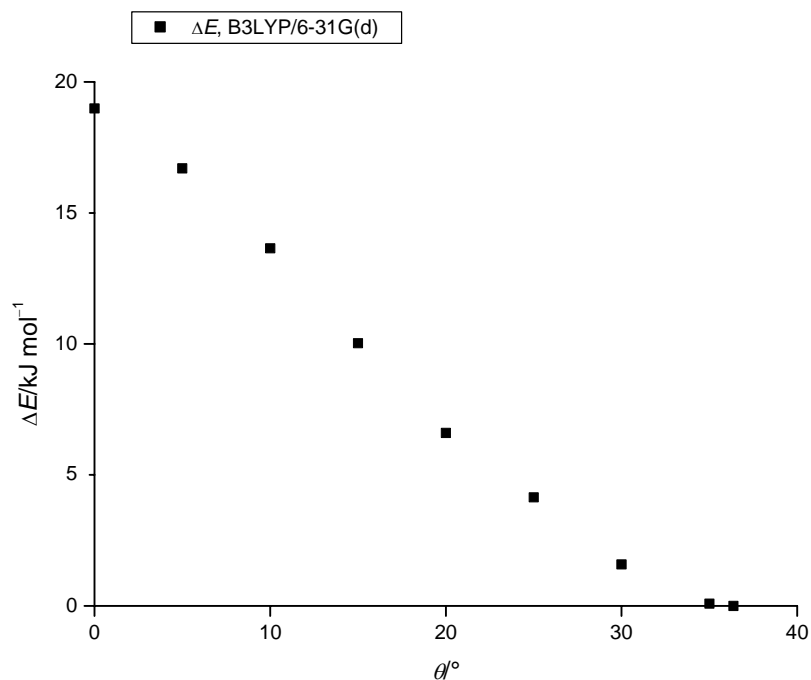
**Tabelle 2.4:** NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen in **2a** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung	Bindungsordnungen (NBO)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-3/2-4	0,13	0,13	0,12
1-4/2-3	0,25	0,26	0,25
1-5/2-6	0,36	0,36	0,36
1-7/2-8	0,32	0,34	0,33
1-9/2-10	0,35	0,36	0,35

**Tabelle 2.5:** NPA-Partiellladungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome von **2a** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Atom	Partiellladungen (NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Si1/2	2,46	2,43	2,44
O3/4	-0,95	-0,92	-0,93
O5/6	-0,92	-0,89	-0,90
O7/8	-0,93	-0,90	-0,91
O9/10	-0,93	-0,90	-0,91

Der größte Unterschied zwischen dem Dimer  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  (**2a**) und den Dimeren mit Cyclopentandiol (**6a/b**, Abschnitt 2.2.2.2) und Anhydroerythrit (**9a/b**, Abschnitt 2.2.3.2) als Liganden besteht im Torsionswinkel O-C-C-O der verbrückenden Liganden: Dieser beträgt in **2a**  $36,37^\circ$ , bei den Dimeren **6a/b** und **9a/b** liegt der Torsionswinkel nahe  $0^\circ$ . Aus diesem Grund sollte das Verhalten des Dimers **2a** bei Änderung des Torsionswinkels untersucht werden. Hierzu wurde der Torsionswinkel schrittweise vom Ursprungswert  $36,37^\circ$  bis  $0^\circ$  verändert und die restliche Geometrie jeweils optimiert. Der Energieverlauf ist in Abbildung 2.5 dargestellt:



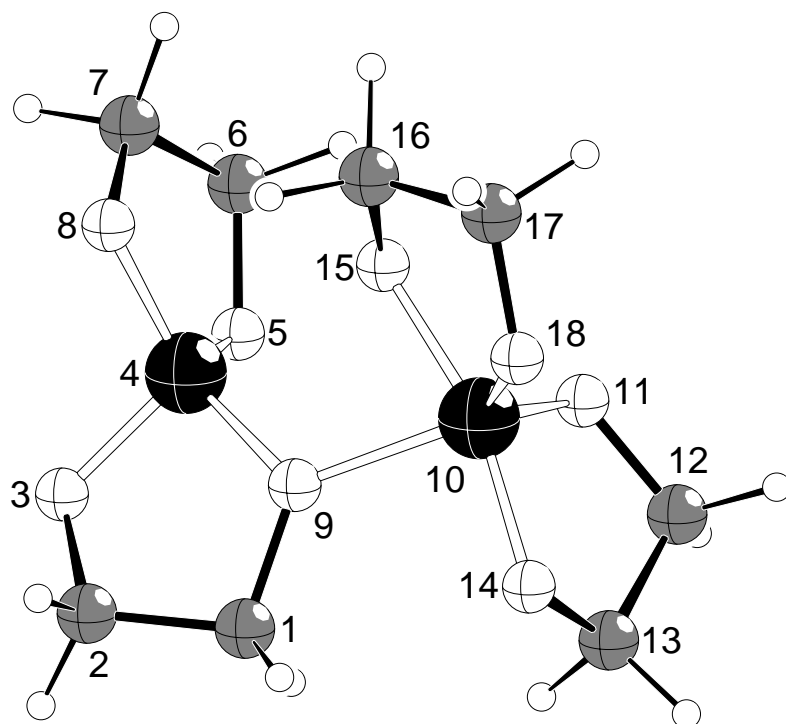
**Abbildung 2.5:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ , aufgetragen gegen den Torsionswinkel  $\theta$  der verbrückenden Ethandiolato-Liganden. Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers **2a** gewählt.

Wie erwartet führt ein Verkleinern des Torsionswinkels zu einem Anstieg der Energie, das Maximum liegt bei einem Torsionswinkel von  $0^\circ$ . Auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau ergibt sich ein Energieunterschied von  $19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau beträgt die Energiedifferenz  $18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 2.2.1.3 Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$

Die Dimerisierung zweier Monomere **1** zum Dimer **2a** verläuft über eine Aktivierungsbarriere und damit auch über einen Übergangszustand  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ , **3a** (Abbildung 2.6).





**Abbildung 2.6:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **3a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

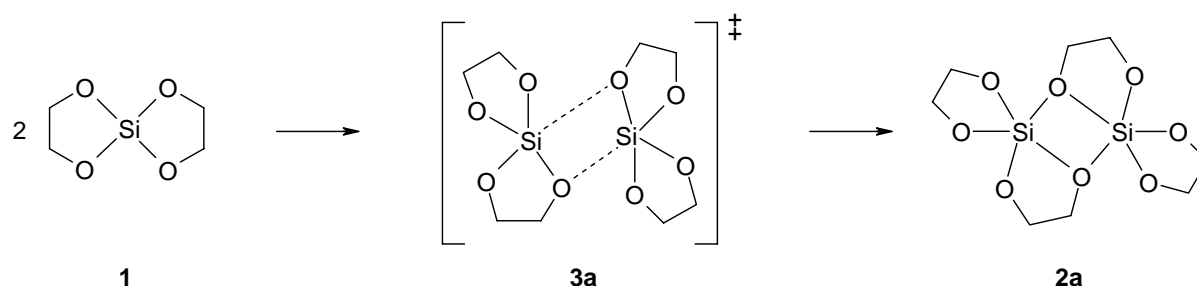
Zur Lokalisierung des Übergangszustandes wurde eine Reihe von Vorooptimierungen durchgeführt. Ausgehend vom Dimer **2a** wurden die Si-O-Abstände 1-4 und 2-3 Schrittweise verlängert und die Restgeometrien optimiert. Nach graphischer Auftragung der relativen Energien gegen die variierten Si-O-Abstände wurde der Punkt des Energiemaximums als Ausgangsgeometrie für eine Optimierung zum gesuchten Übergangszustand verwendet. Für alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Übergangszustände wurde eine analoge Vorgehensweise angewandt.

Im Gegensatz zur dimeren Struktur **2a** ist der Übergangszustand **3a** nicht  $C_1$ -symmetrisch sondern gehört zur Punktgruppe  $C_1$ . Die Dimerisierung verläuft also nicht wie erwartet über einen symmetrischen Übergangszustand, bei dem beide Si-O-Bindungen gleichzeitig gebildet werden. Eine Optimierung auf AM1-Niveau sagt für den Übergangszustand die ursprünglich erwartete,  $C_1$ -symmetrische Struktur voraus. Berechnungen auf HF/6-31G(d)-Niveau bestätigen allerdings die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierte Struktur. Da AM1 bei Dimeren von Kieselsäureestern mit Ethendiol und Catechol (s. Abschnitt 2.2.4 und 2.2.5) eine Fünffachkoordination am Silicium voraussagt, ist AM1 zur strukturellen Beschreibung der hier behandelten Systeme offensichtlich ungeeignet.

Im Übergangszustand ist eine der Si-O-Bindungen bereits vorhanden, mit 1,912 Å aber noch relativ lang (vgl. 1,735 Å im Dimer **2a**), der andere Si-O-Abstand liegt bei 2,314 Å. Die Bildung der Si-O-Bindung 10-9 erfolgt also deutlich vor der Bildung der anderen Si-O-Bindung 4-15. Während das Silicium-Atom 4 noch eine stark verzerrt tetraedrische

Koordination aufweist, ist die Geometrie am Silicium-Atom 10 schon deutlich sichtbar verzerrt trigonal-bipyramidal.

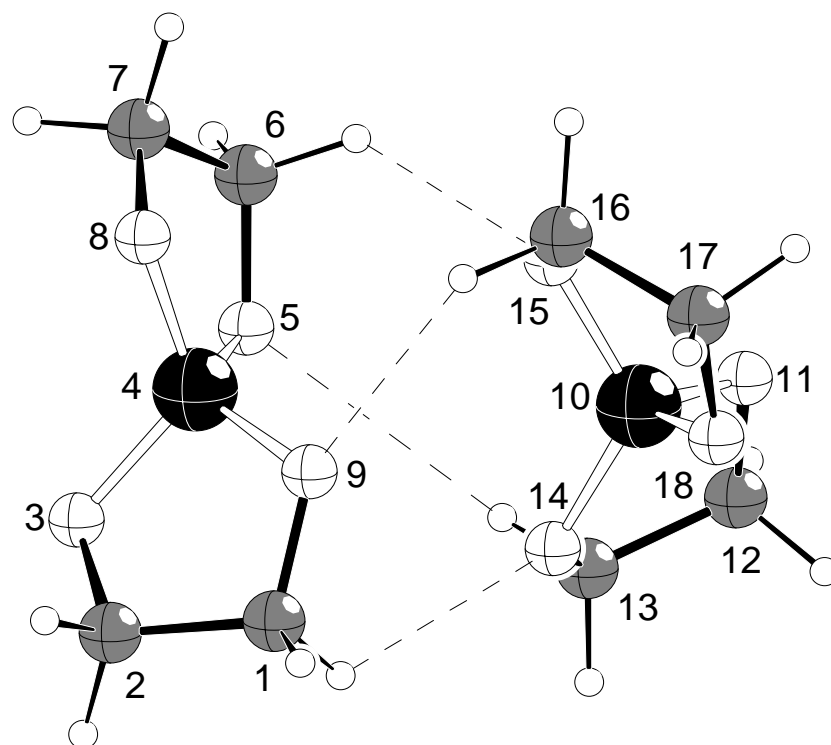
Zur genaueren Untersuchung des Mechanismus der Dimerisierung wurde, vom Übergangszustand **3a** ausgehend, der IRC in beide Richtungen berechnet. Aus dem IRC ergibt sich, daß die Dimerisierung über genau einen Übergangszustand ohne Zwischenstufen verläuft. Der Reaktionsverlauf der Dimerisierung kann also wie folgt beschrieben werden:



**Abbildung 2.7:** Dimerisierung des spirocyclischen Kieselsäure-Diol-Esters **1**.

Die Dimerisierung entspricht somit dem nucleophilen Angriff eines Sauerstoff-Atoms je einer  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ -Einheit an das Silicium-Atom der jeweils anderen  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ -Einheit. Wegen der, durch die Chelatliganden erzwungen, relativ kleinen endocyclischen O-Si-O-Winkel des Monomers **1** ergeben sich entsprechend größere exocyclische Winkel. Hierdurch wird ein nucleophiler Angriff am Silicium erleichtert. Dieser Sachverhalt wurde auch von Meyer, Nagorsen und Weiss für das *o*-Phenylendioxydimethylsilan beobachtet<sup>[71]</sup>. Im Laufe der Bindungsbildung erfolgt gleichzeitig eine Drehung und Umorientierung der durch die Liganden gebildeten Chelat-Fünfringe.

In Abbildung 2.8 ist der zum Übergangszustand **3a** zugehörige Edukt-Komplex (**4**) dargestellt. Dieser wurde durch Optimierung des IRC-Endpunktes erhalten.

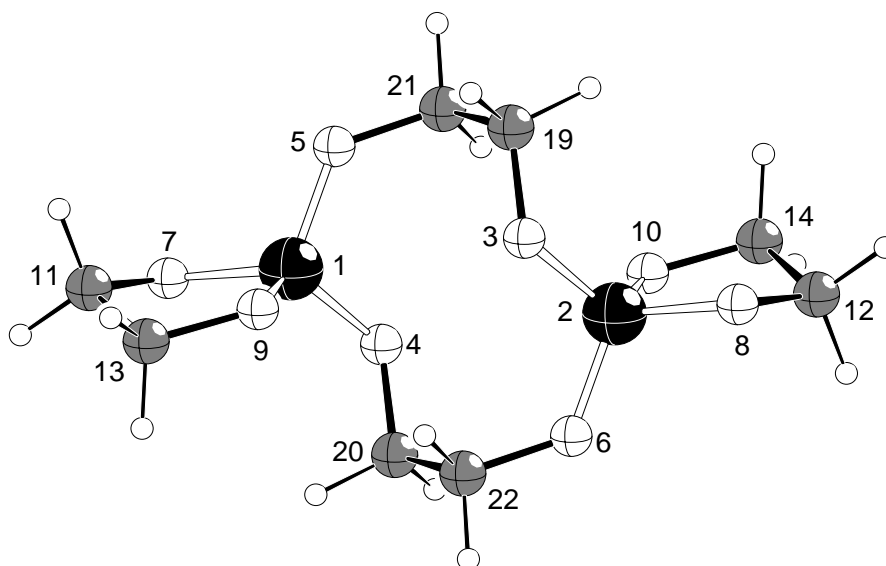


**Abbildung 2.8:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **4** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die beiden Monomere in **4** stehen fast senkrecht zueinander und sind in ihrer Struktur gegenüber dem freien Monomer **1** so gut wie nicht verzerrt. Strukturbestimmend für den Komplex sind die (in der Abbildung als gestrichelte Linien dargestellten) C-H...O-Wechselwirkungen. Die O...H-Abstände liegen hierbei zwischen 2,487 Å und 3,292 Å. Aufgrund dieser Wechselwirkungen bleibt zu untersuchen, wie zuverlässig die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierte Geometrie ist und inwiefern die Verwendung einer Basis mit Polarisationsfunktionen für die Wasserstoff-Atome, wie z.B. 6-31G(d,p), zu einer besseren Beschreibung des Komplexes führt.

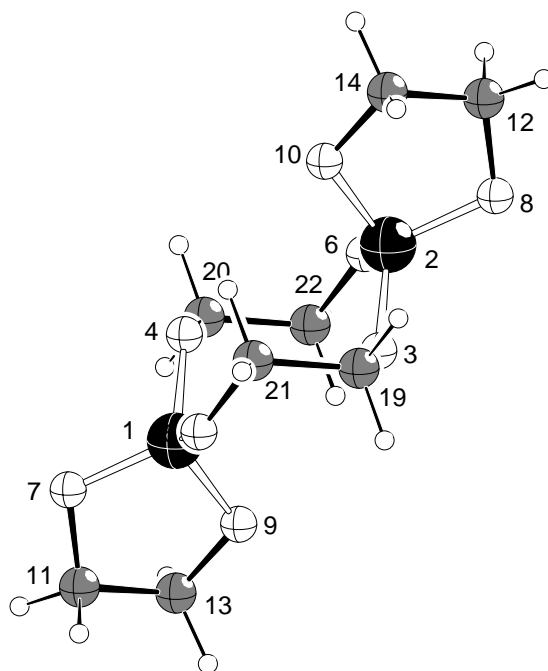
#### 2.2.1.4 Ein Dimer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_2)_2\}_2]$ mit Silicium in Vierfachkoordination

Neben dem Dimer **2a**, in dem beide Silicium-Atome in Fünffachkoordination vorliegen, existiert noch ein weiteres Isomer des Dimers  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_2)_2\}_2]$ : Das Dimer **2b** (Abbildung 2.9) enthält beide Silicium-Atome in Vierfachkoordination und erinnert daher in seiner Struktur an die Dimere spirocyclischer Ester der Kieselsäure mit Catecholaten (vgl. Abschnitt 2.2.4 und 2.2.5).



**Abbildung 2.9:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **2b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Wie das Dimer **2a** besitzt auch **2b**  $C_1$ -Symmetrie. Die Si-O-Abstände 1-3 und 2-4 betragen 3,179 Å. Die beiden Silicium-Atome sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert, die O-Si-O-Winkel liegen zwischen 108,0° und 114,27°. Lediglich die O-Si-O-Winkel der Chelat-Fünfringe (7-1-9, 8-2-10) weichen mit 97,3° deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Neben der unterschiedlichen Koordination der Silicium-Atome liegt der auffälligste Unterschied zu **2a** bei den Torsionswinkeln O-C-C-O der verbrückenden Ethandiolatoliganden. Diese sind mit 64,3° wesentlich größer als in **2a** (36,4°), die Konformation bzgl. der C-C-Achse ist fast ideal gestaffelt. Die Si-O-Bindungslängen liegen zwischen 1,633 Å und 1,669 Å und sind damit im üblichen Bereich. Anstatt des Si-O-Si-O-Vierecks mit vier Si-O-Bindungen (vgl. **2a**) bildet sich in Dimer **2b** ein zehngliedriger Ring bestehend aus Si-O-C-C-O-Si-O-C-C-O, also ein Oxasilacyclodecan, aus. Dieser Ring weist eine Konformation auf, die entfernt an eine Sessel-Konformation sechsgliedriger Ringe erinnert:



**Abbildung 2.10:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **2b**. Die Darstellung zeigt eine Seitenansicht des zehngliedrigen Rings. (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Dabei liegen alle vier Kohlenstoff- und zwei der Sauerstoff-Atome des Ringes in einer Ebene, die beiden Silicium- sowie die anderen beiden Sauerstoff-Atome ragen nach oben bzw. unten aus der Ebene heraus.

Die folgenden Tabellen zeigen Bindungsordnungen und Partialladungen des Dimers **2b**. Die Bindungsordnungen unterscheiden sich nur wenig von denen des Dimers **2a**, lediglich die Si-O-Bindungen 1-4 bzw. 2-3 sind, aufgrund der kürzeren Bindungslänge im Vergleich zu **2a**, in **2b** stärker. Damit liegen die Bindungsordnungen dieser Bindungen in der gleichen Größenordnung wie die der übrigen Si-O-Bindungen. Die Partialladungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome unterscheiden sich praktisch nicht von denen in **2a**.

**Tabelle 2.6:** NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen in **2b** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

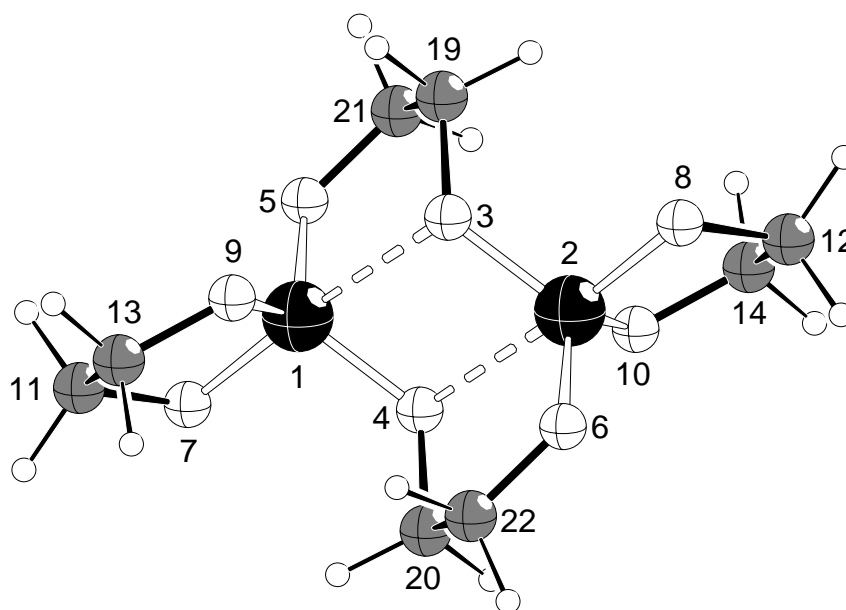
Bindung	Bindungsordnungen (NBO)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-4/2-3	0,35	0,36	0,36
1-5/2-6	0,37	0,37	0,37
1-7/2-8	0,35	0,36	0,36
1-9/2-10	0,35	0,36	0,35

**Tabelle 2.7:** NPA-Partialladungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome von **2b** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Atom	Partialladungen (NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Si1/2	2,45	2,44	2,46
O3/4	-0,94	-0,92	-0,92
O5/6	-0,94	-0,91	-0,92
O7/8	-0,92	-0,89	-0,90
O9/10	-0,93	-0,90	-0,91

### 2.2.1.5 Der Übergangszustand für die Umwandlung zwischen vierfach- und fünffach koordiniertem Dimer

Die beiden Dimere **2a** und **2b** werden durch den Übergangszustand  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3b**) miteinander verbunden (s. Abbildung 2.11), die Dimere können sich also ineinander umwandeln. Der Übergangszustand besitzt, wie die Dimere,  $C_i$ -Symmetrie:



**Abbildung 2.11:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **3b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

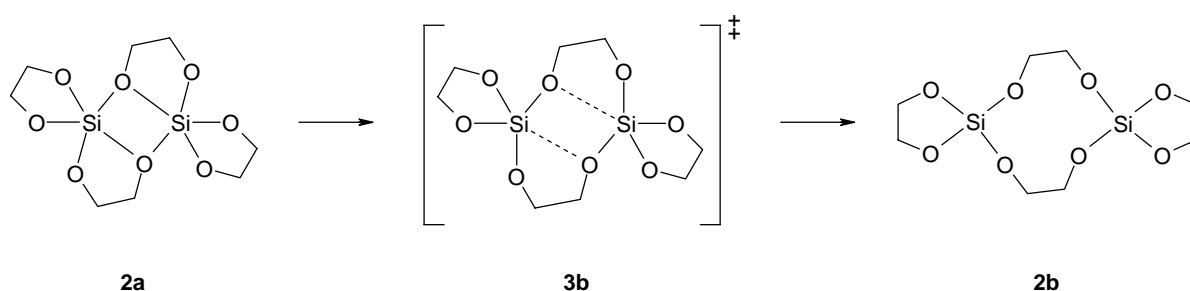
Die Geometrie des Übergangszustandes **3b** ähnelt sehr stark der des Dimers **2a**. Die beiden Silicium-Atome sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Verzerrung ist minimal stärker als die der Koordination der Silicium-Atome in **2a**, Bindungslängen und -winkel weichen nur wenig voneinander ab (s. Tabelle 2.8). Die Si-O-Abstände 1-3 bzw. 2-4 sind im

Übergangszustand nur ca. 0,2 Å länger als im Dimer **2a**, der Übergangszustand **3b** ist damit strukturell Dimer **2a** deutlich ähnlicher als Dimer **2b** (vgl. Tabelle 2.2 und Tabelle 2.8).

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3b** (Bindungswinkel, die weniger als 5° von der Idealgeometrie (trigonale Bipyramide) abweichen, sind nicht angegeben). Abstände in Å, Winkel in °.

Bindung	Abstand	Bindungswinkel	Winkel	Torsions-Winkel	Winkel
1-5	1,653	4-1-5	112,8	7-11-13-9	31,5
1-7	1,681	3-1-7	174,2	3-19-21-5	40,6
1-9	1,674	3-1-4	74,6		
1-4	1,701	3-1-5	81,4		
1-3	2,211	7-1-4	101,5		
		7-1-5	104,2		
		7-1-9	95,4		

Im Laufe der Reaktion von **2a** nach **2b** werden die Si-O-Bindungen 1-3 und 2-4 vollständig gelöst und die verbrückenden Liganden verdrehen sich um ihre C-C-Achse bis ein Torsionswinkel von 64,3° eingestellt ist; damit einher geht eine Entfernung der beiden Silicium-Atome voneinander. Bedingt durch die Inversionssymmetrie von **3b** erfolgen der Bruch bzw. die Bildung der beiden Si-O-Bindungen zeitgleich und nicht zeitlich versetzt wie bei der Dimerisierung von **1** zu **2a**. Die Umwandlung von Dimer **2a** in Dimer **2b** kann also durch folgendes Reaktionsschema beschrieben werden:



**Abbildung 2.12:** Umlagerung zwischen dem Dimer **2a** mit fünffach koordiniertem, und dem Dimer **2b** mit vierfach koordiniertem Silicium.

Tabelle 2.9 zeigt die relativen Energien der Dimerisierung von **1** auf verschiedenen theoretischen Niveaus. Überraschenderweise bringt die Dimerisierung zweier Monomere **1** zum Dimer **2a** und damit die Ausbildung einer fünften Koordination an die Silicium-Atome energetisch keinen merklich großen Vorteil. Betrachtet man die BSSE-korrigierten Energien, so verläuft die Dimerisierung zu **2a** sogar schwach endotherm. Die unkorrigierten Energiewerte zeigen einen relativ großen Unterschied auf den drei verwendeten Niveaus, auf B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau ist die relative Energie von **2a** nur sehr schwach exotherm. Obwohl das Dimer **2b** im Vergleich zu Dimer **2a** energetisch günstiger

und im Gegensatz zu diesem sogar exotherm bzgl. zweier Monomere **1** ist, existiert kein direkter Weg, der von zwei Monomeren **1** zu **2b** führt. Die Bildung von **2b** kann also nur, wie im Text beschrieben, über **2a** als Zwischenstufe erfolgen, auch wenn die Aktivierungsenergie für diese Umwandlung sehr gering ist.

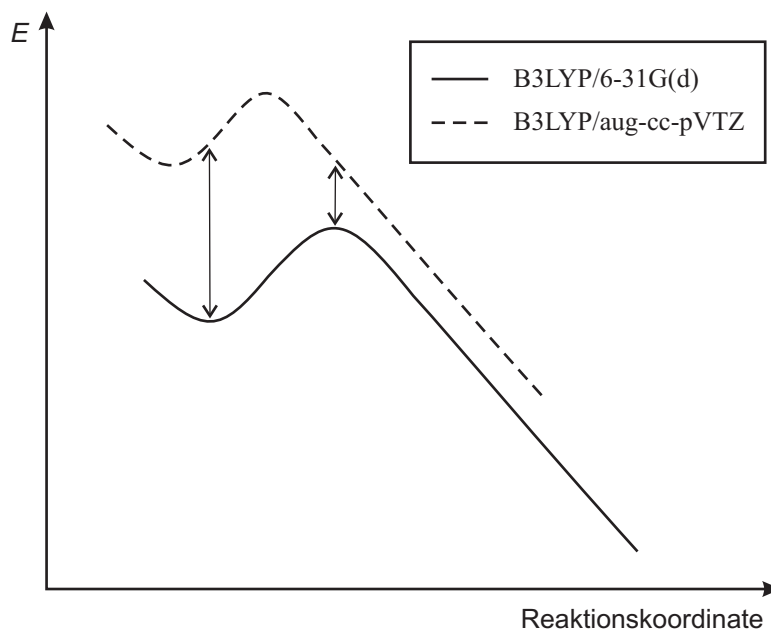
**Tabelle 2.9:** Relative Energien der Dimerisierung von **1**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>1</b>	0,0	0,0	0,0
<b>4</b>	-20,6 / 1,4 (22,0)	-8,9 / 1,6 (10,5)	-2,1 / 0,7 (2,8)
<b>3a</b>	34,2 / 79,2 (45,0)	61,5 / 76,7 (15,2)	67,7 / 73,6 (5,9)
<b>2a</b>	-38,4 <sup>3</sup> / 18,0 (56,4)	-12,0 / 6,7 (18,7)	-6,3 / 0,7 (7,0)
<b>3b</b>	-38,8 <sup>1</sup> / 21,0 (59,8)	-13,5 / 7,0 (20,5)	-7,4 / 0,0 (7,4)
<b>2b</b>	-62,3 / 3,5 (65,8)	-47,4 / -23,4 (24,0)	-41,8 / -34,3 (7,4)

Auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau ergibt sich für die Umwandlung zwischen vierfach und fünffach koordiniertem Dimer (**2a** und **2b**) eine sehr niedrige Aktivierungsenergie, auf B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau ist diese sogar negativ, d.h. die Energie des Übergangszustands **3b** ist niedriger als die des Edukts **2a**. Die nicht durch die *Counterpoise*-Methode korrigierten Aktivierungsenergien sind auf allen drei verwendeten Niveaus negativ. Solche Phänomene sind bekannt und auf eine unterschiedliche Lage des Sattelpunktes auf den jeweiligen Potentialhyperflächen zurückzuführen<sup>[72]</sup>. Ähnlich der IRCMAX-Methode<sup>[72]</sup> wurde deshalb versucht, für Punkte entlang des IRC auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, ausgehend vom Übergangszustand **3b**, Singlepoint-Berechnungen auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)- und B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchzuführen, um so den Sattelpunkt (d.h. das Energiemaximum entlang der Reaktionskoordinate) auf diesen beiden Potentialflächen zu finden. Die Lokalisierung des Energiemaximums gelang in beiden Fällen. Auf B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau konnte eine wenig höhere Energie erhalten werden, die B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Energie änderte sich praktisch nicht. Die erzielte Erhöhung der Energie von **3b** reichte jedoch nicht aus, um für **3b** eine (auf B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau) höhere Energie als für **2a** zu erhalten. Erklärt werden kann dies damit, daß nicht nur der Sattelpunkt (**3b**), sondern auch das Minimum (**2a**) auf den beiden Potentialflächen verschoben ist, so daß eine zu geringe Energie für **3b** resultiert (zur Verdeutlichung s. Abbildung 2.13).

<sup>3</sup> Die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau (also dem Niveau, auf dem die Geometrien optimiert wurden) niedrigere Energie des Übergangszustandes **3b** im Vergleich zur Minimumstruktur **2a** ergibt sich erst nach Addition der Nullpunktsenergien. Die nicht-ZPE-korrigierten Energien betragen -43,9 (**3a**) und -45,1  $\text{kJ mol}^{-1}$  (**2a**) und zeigen somit ein korrektes Verhalten in dieser Beziehung.





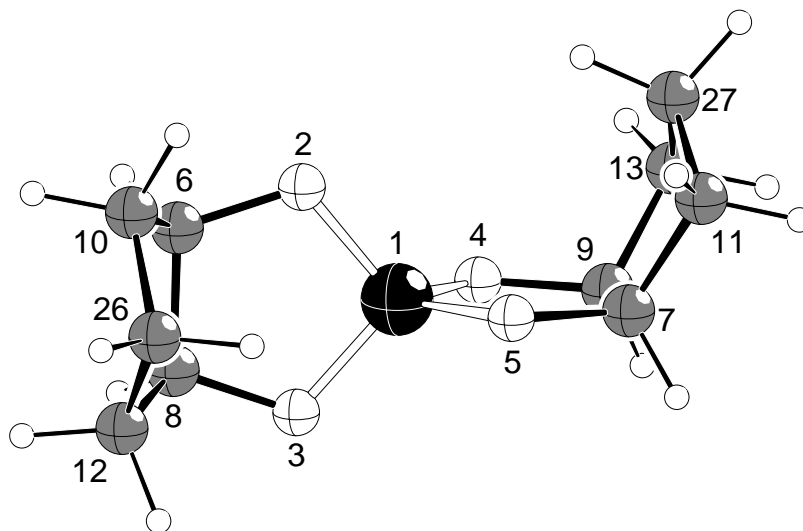
**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Potentialflächen auf verschiedenen theoretischen Niveaus. Erkennbar ist die resultierende, zu niedrige Aktivierungsenergie auf B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau.

Um eine bessere Aktivierungsenergie zu erhalten, müßte daher entlang des kompletten IRCs von **3b** zu **2a** durch Singlepoint-Berechnungen das Minimum von **2a** auf den B3LYP/cc-pVTZ- bzw. B3LYP/aug-cc-pVTZ-Potentialflächen gesucht werden. Aufgrund des damit verbundenen, sehr hohen Rechenaufwands wurde davon jedoch abgesehen. Der in Tabelle 2.9 als B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d) angegebene Energiewert entspricht dem durch oben beschriebenes Vorgehen gefundenen Sattelpunkt auf der B3LYP/aug-cc-pVTZ-Potentialfläche. Vor der Korrektur resultierte eine Energie von  $-0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (BSSE-korrigiert) bzw.  $-8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (unkorrigiert).

Als abschließendes Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die Barriere für **3b** sehr niedrig ist und im Größenbereich von ca.  $1\text{--}3 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegen dürfte.

## 2.2.2 *cis*-1,2-Cyclopentandiol als Ligand

### 2.2.2.1 Das Monomer: der spirocyclische Kieselsäureester Si(CptdH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



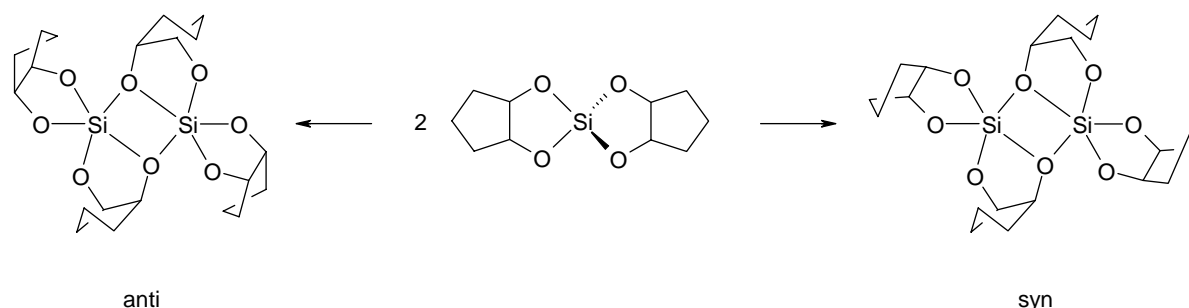
**Abbildung 2.14:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **5** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Das Monomer Si(CptdH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**5**, Abbildung 2.14) besitzt C<sub>2</sub>-Symmetrie und damit als einziges Symmetrieelement eine C<sub>2</sub>-Achse, die durch das Silicium-Atom und zwei der Tetraederkanten verläuft. Die Si-O-Bindungslängen sind mit 1,651 Å minimal kürzer als in **1**, die O-Si-O-Winkel mit 98,2° (O-Si-O<sub>endocycl.</sub>) und 115,3°, 115,8° und 115,2° (O-Si-O<sub>exocycl.</sub>) sind mit denen von **1** vergleichbar. Auffälligster Unterschied zu **1** ist der Torsionswinkel O-C-C-O, der mit 1,9° sehr klein ist (vgl. 32,0° in **1**), die Chelatfünfringe Si-O-C-C-O sind nahezu planar. Die Cyclopentanringe liegen in einer Briefumschlag-Konformation vor, die aus der Ringebene herausragenden Atome sind die Kohlenstoff-Atome 26 und 27. Theoretisch wären noch andere Konformationen der Cyclopentanringe denkbar, bei denen entweder eines der anderen vier Kohlenstoff-Atome des Ringes aus der Ebene herausragt oder 26 und 27 auf die andere Seite, also vom Silicium-Atom weg, geklappt sind. Unter Aufhebung der C<sub>2</sub>-Symmetrie wären auch Isomere möglich, in denen beide Cyclopentanringe in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Die einzige durch Röntgenbeugung charakterisierte Verbindung dieser Art, der Kieselsäureester Si(AnErytH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, zeigt jedoch eine zu **5** analoge Konformation.

### 2.2.2.2 Die zwei möglichen Dimere *syn*-[Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und *anti*-[Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

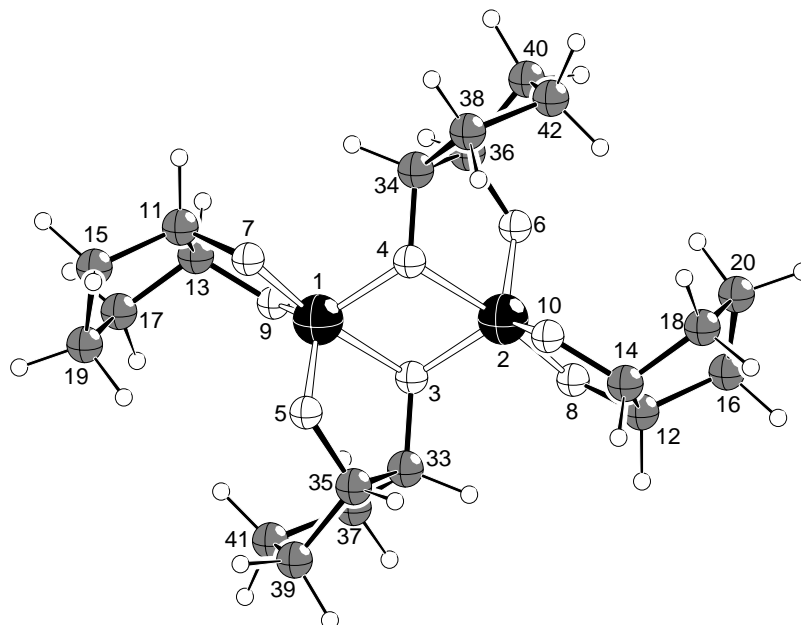
Von *Vogt*<sup>[33]</sup> konnte ein Dimer [Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als Kristallstruktur erhalten werden. Die Fünfringe in dieser dimeren Struktur sind so gefaltet, daß die weggeklappten Ecken jeweils zweier Ringe aufeinanderzu weisen. Das ebenfalls von *Vogt* kristallisierte Dimer [Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Anhydroerythrit als Ligand besitzt trotz der großen Ähnlichkeit von Cyclopentandiol und Anhydroerythrit eine andere Struktur: In diesem Dimer sind die vier Fünfringe „Schaufelrad-förmig“ angeordnet.

Im Gegensatz zu **1** kann das Monomer **5** demnach also theoretisch zwei verschiedene inversionssymmetrische, zu **2a** analoge, Dimere bilden. Beide Dimere besitzen C<sub>i</sub>-Symmetrie und unterscheiden sich lediglich in der Anordnung der Cyclopentanringe:

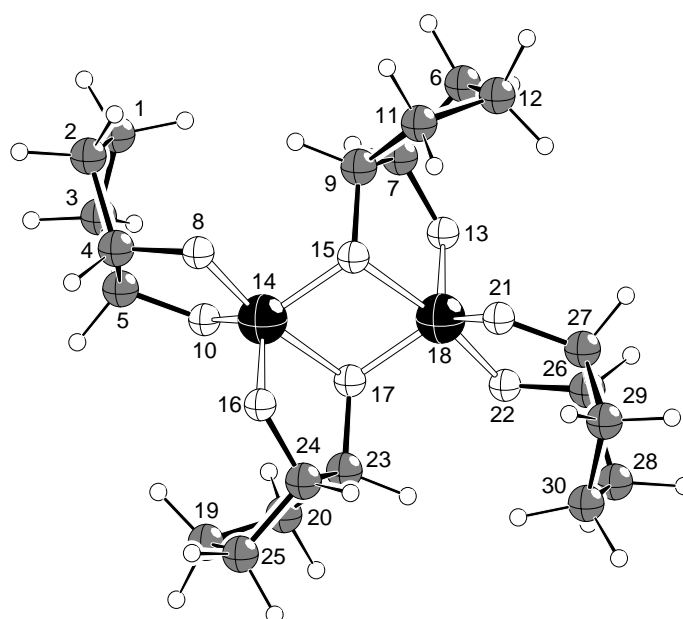


**Abbildung 2.15:** Bildung zweier isomerer Dimere [Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aus dem Monomer Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden beide mögliche Dimere untersucht: Das von *Vogt* kristallisierte Dimer entspricht dem *syn*-Isomer in Abbildung 2.15. Bindungslängen und -winkel der auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierten Geometrie (**6a**, Abbildung 2.16) stimmen gut mit denen der Kristallstruktur überein (Tabelle 2.10). Die der Kristallstruktur von [Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> entsprechende Verbindung mit Cyclopentandiol (also das *anti*-Isomer **6b**, s. Abbildung 2.17) wurde ebenfalls berechnet.



**Abbildung 2.16:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **6a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.17:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **6b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Wie eingangs erwähnt, besitzen beide Dimere eine zu **2a** analoge Struktur, sie weisen neben der  $C_i$ -Symmetrie ebenfalls den charakteristischen  $Si_2O_2$ -Vierring mit zwei langen und zwei kurzen Si-O-Abständen auf, wobei erneut die kurzen Abstände die neugebildeten Bindungen darstellen. Wiederum ist jeweils eine Si-O-Bindung pro Silicium-Atom mit 1,971 Å (1-3/2-4, **6a**) bzw. 1,962 Å (14-17/18-15, **6b**) (vgl. 2,024 Å in **2a**) gegenüber dem Monomer (s. Abschnitt 2.2.2.1) deutlich aufgeweitet. Je eine weitere Si-O-Bindung pro Silicium ist

schwach verlängert (1,754 Å (1-4/2-3, **6a**) bzw. 1,751 Å (14-15/18-17, **5b**), vgl. 1,735 Å in **2a**). Die O-C-C-O-Torsionswinkel der endständigen Cyclopentandiolringe sind mit 0,7° (**6a**) und 3,1° (**6b**) jeweils noch etwas kleiner als in **5**, die O-C-C-O-Torsionswinkel der verbrückenden Cyclopentandiolringe sind mit 22,1° (**6a**) und 20,5° (**6b**) dagegen deutlich aufgeweitet. Die Geometrien der beiden Dimere sind bis auf die unterschiedliche Stellung der Cyclopentandiolringe fast identisch, auch die übrigen Si-O-Abstände sowie die O-Si-O-Winkel beider Dimere unterscheiden sich kaum (s. Tabelle 2.11) und weichen mit Ausnahme des jeweils längsten Si-O-Abstandes (1,971 Å (**6a**) bzw. 1,962 Å (**6b**), 2,024 Å (**2a**)) nur unwesentlich von denen in **2a** ab.

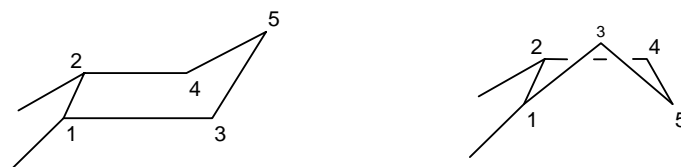
**Tabelle 2.10:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **6a** und den beiden entsprechenden kristallisierten Modifikationen. Abstände in Å, Winkel in °.

	<b>6a</b>	Kristallstrukturen von $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^{[33]}$	
		<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>
<b>Si-O:</b>			
1-5	1,664	1,6431(18)	1,6413(15)
1-9	1,673	1,6458(17)	1,6505(15)
1-7	1,686	1,6613(17)	1,6719(14)
1-4	1,754	1,7247(17)	1,7264(14)
1-3	1,971	1,9545(17)	1,9291(14)
<b>O-C-C-O:</b>			
7-11-13-9	-0,7	5,0(3)	-11,8(2)
3-33-35-5	22,1	24,6(2)	27,3(2)
TBP → SQ	10,2 %	8,7 %	7,1 %

**Tabelle 2.11:** Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **6a** und **6b** (Bindungswinkel, die weniger als 5° von der Idealgeometrie (trigonale Bipyramide) abweichen, sind nicht angegeben). Abstände in Å, Winkel in °.

	<b>6a</b>	<b>6b</b>
<b>Si-O:</b>		
1-5/14-16	1,664	1,665
1-9/14-10	1,673	1,677
1-7/14-8	1,686	1,686
1-4/14-15	1,754	1,751
1-3/14-17	1,971	1,962
<b>O-Si-O:</b>		
4-1-5/15-14-16	116,3	115,8
3-1-7/17-14-8	171,7	170,4
3-1-4/17-14-15	75,0	74,9
3-1-5/17-14-16	84,9	85,1
7-1-4/8-14-15	96,9	96,1
7-1-5/8-14-16	100,7	102,1
<b>O-C-C-O:</b>		
7-11-13-9/8-4-5-10	-0,7	3,1
3-33-35-5/17-23-24-16	22,1	20,5
TBP → SQ	10,2 %	14,8 %

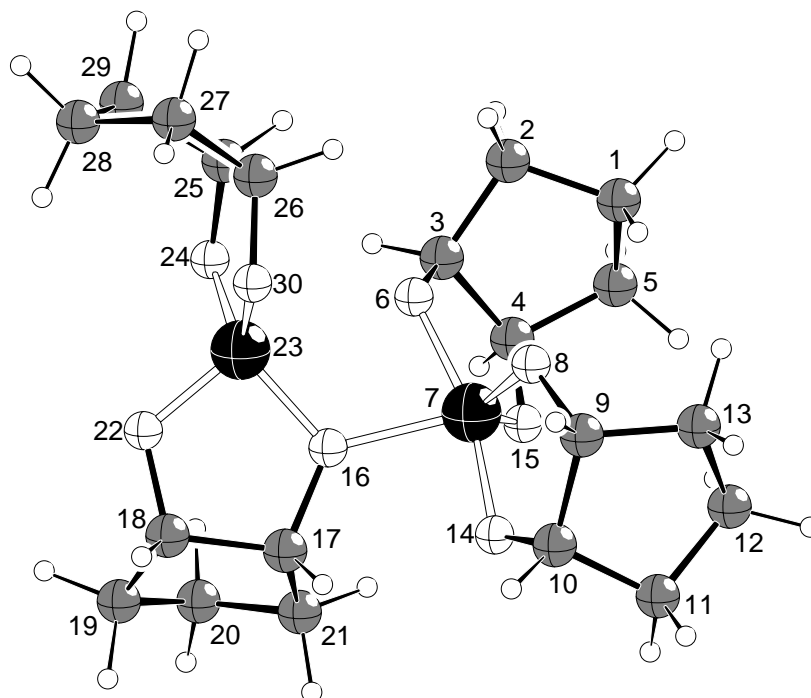
Als Besonderheit fällt auf, daß bei beiden Dimeren (**6a** und **6b**) die Cyclopentanringe der nichtverbrückenden Liganden anders gefaltet sind als die der verbrückenden Liganden: Zwar liegen sowohl die Cyclopentanringe der verbrückenden, als auch die der endständigen Liganden in einer Briefumschlag-Konformation vor (Ringfaltungparameter der Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople*<sup>[73]</sup>: **6a**:  $Q = 0,388 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 102,4^\circ$ , **6b**:  $Q = 0,390 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 100,2^\circ$ ), allerdings ist die weggeklappte Ecke hier nicht das C5 des Cyclopentanringes, also das Atom, welches den beiden Hydroxy-substituierten Kohlenstoff-Atomen gegenüberliegt. Stattdessen ragt hier das C3 des Cyclopentanringes, also der Kohlenstoff neben einem der beiden Hydroxy-substituierten Kohlenstoff-Atome aus der Ringebene heraus (zur Verdeutlichung s. Abbildung 2.18). Diese Besonderheit liegt allerdings nur bei den Dimeren mit Cyclopentandiol als Liganden vor, die entsprechenden Anhydroerythrit-Dimere **9a** und **9b** (s. Abschnitt 2.2.3.2) zeigen an allen Fünfringen die gleiche Briefumschlag-Konformation, jeweils mit dem Ringsauerstoff-Atom als weggeklappte Ecke.



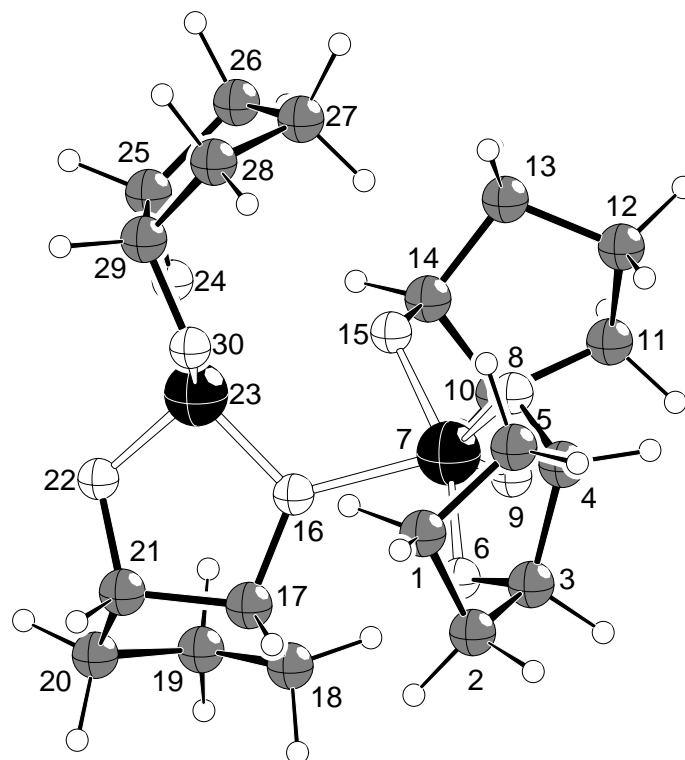
**Abbildung 2.18:** Unterschiedliche Briefumschlag-Konformationen der Fünfringe in **6a** und **6b**: bei den endständigen Liganden beobachtete Faltung (links) und davon abweichende Faltung der verbrückenden Liganden (rechts).

### 2.2.2.3 Zwei Übergangszustände $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$

Für die beiden Dimere (*syn*- bzw. *anti*-, **6a** bzw. **6b**, s. Abschnitt 2.2.2.2) existiert jeweils ein Übergangszustand  $[\{\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ , der von zwei Monomeren zum jeweiligen Dimer führt: Eine Dimerisierung zweier Monomere **5** über den Übergangszustand **7a** ergibt das *syn*-Isomere **6a**, Reaktion über **7b** das *anti*-Isomere **6b**. Die prinzipielle Struktur beider Übergangszustände (**7a/b**, s. Abbildung 2.19 und Abbildung 2.20) gleicht der von  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**, s. Abschnitt 2.2.1.3), beide Übergangszustände sind ebenfalls nicht  $C_i$ -symmetrisch.



**Abbildung 2.19:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **7a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.20:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **7b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Wie bei **3a** ist auch in den Übergangszuständen **7a** und **7b** jeweils ein Silicium-Atom schon deutlich verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, während das andere noch vierfach koordiniert in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vorliegt. Die Si-O-Abstände der beiden, im Verlauf der Dimerisierung gebildeten, Si-O-Bindungen betragen 1,940 Å und 2,454 Å (**7a**) bzw. 1,987 Å und 2,531 Å (**7b**). Die jeweils kürzere Bindung ist damit nur wenig länger als in **3a**, der längere Abstand ist deutlich aufgeweitet (vgl. Abschnitt 2.2.1.3). Wie schon bei den zugehörigen Dimeren **6a/b** unterscheiden sich die Geometrien von **7a/b** nur wenig, die Si-O-Abstände sowie die O-Si-O-Winkel sind jeweils sehr ähnlich. Deutlichster Unterschied zwischen **7a** und **7b** ist die Faltung der Cyclopentanringe, die im Übergangszustand schon die unterschiedliche Faltung der Produkte (*syn*- bzw. *anti*-Dimer) erkennen läßt. Auffallend ist weiterhin eine in **7b** leicht stärkere Verdrehung der Monomereinheiten gegeneinander gegenüber **7a**. Diese Verdrehung läßt sich an den Torsionswinkeln Si-O-Si-O beobachten, sie betragen  $-23,1^\circ$  (23-16-7-15, **7b**) und  $-17,5^\circ$  (23-16-7-6, **7a**). Dieser Effekt ist wahrscheinlich durch sterische Wechselwirkungen zu begründen (s. Abschnitt 3.2.2.2).



**Tabelle 2.12:** Relative Energien der Dimerisierung von **5**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>5</b>	0,0	0,0
<b>7a</b>	36,0 / 77,7 (41,7)	64,0 / 77,4 (13,4)
<b>6a</b>	-18,5 / 34,5 (53,0)	12,0 / 28,3 (16,3)
<b>7b</b>	51,0 / 95,1 (44,1)	80,0 / 93,8 (13,8)
<b>6b</b>	-15,1 / 39,2 (54,3)	16,0 / 31,6 (15,6)

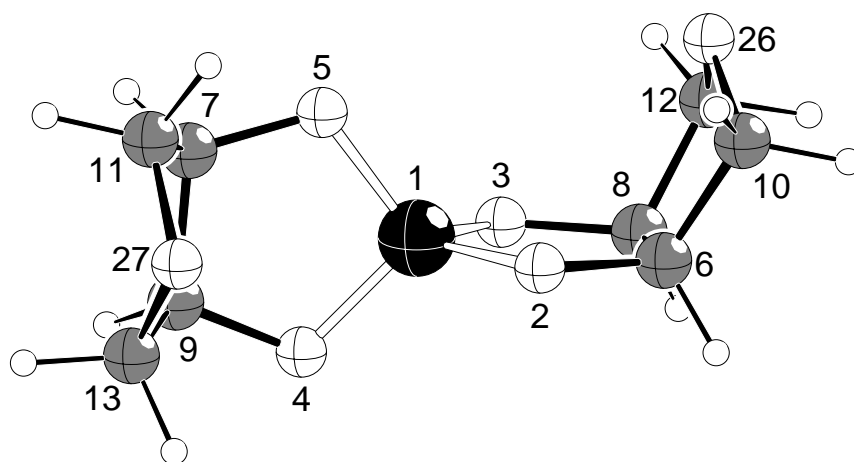
Bei Betrachtung der mittels *Counterpoise*-Methode korrigierten Energien sind Dimere bzgl. zweier Monomere endotherm, die Dimerisierungsenergien bewegen sich in der gleichen Größenordnung. Die Aktivierungsenergie von **7a** unterscheidet sich nur unwesentlich von derjenigen von **3a**, im Falle von **7b** wird eine um ca.  $16\text{--}18 \text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Reaktionsbarriere beobachtet.

Für die unkorrigierten Energien ergeben sich auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau jeweils leicht exotherme Dimerisierungsenergien, auf B3LYP/cc-pVTZ/B3LYP/6-31G(d)-Niveau sind auch hier beide Dimere endotherm bzgl. zweier Monomere. Auch hier unterscheidet sich die Barriere von **7a** kaum von der von **3a**, die Barriere von **7b** ist im Vergleich um etwa  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher.

## 2.2.3 Anhydroerythritol als Ligand

### 2.2.3.1 Das Monomer: der spirocyclische Kieselsäureester Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>

Die Struktur des Monomers Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> (**8**, Abbildung 2.21) ist analog zu der von **5**, es liegt ebenfalls  $C_2$ -Symmetrie vor. Die Si-O-Bindungslängen sind mit 1,652 bzw. 1,653 Å praktisch identisch zu denen von **5**, auch die endocyclischen O-Si-O-Winkel unterscheiden sich mit  $98,1^\circ$  kaum. Die exocyclischen O-Si-O-Winkel stimmen bei  $114,6^\circ$ ,  $115,34^\circ$ ,  $116,4^\circ$  ebenfalls praktisch mit den entsprechenden Winkeln von **5** überein. Die Torsionswinkel O-C-C-O der koordinierenden Dioleneinheit sind mit  $0,1^\circ$  sogar noch näher an  $0^\circ$ . Die Oxolanringe liegen in einer Briefumschlag-Konformation vor, wobei die Ringsauerstoff-Atome jeweils aus der Ringebene hervorragen.



**Abbildung 2.21:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **8** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

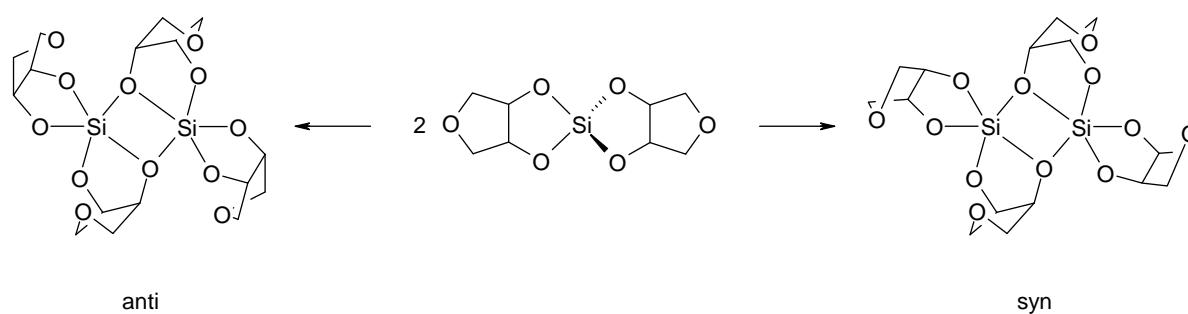
Tabelle 2.13 zeigt einen Vergleich von Bindungslängen, -winkeln und Torsionswinkel von **8** mit den drei verschiedenen von *Vogt*<sup>[33]</sup> kristallisierten Modifikationen von  $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$ . Theoretisch wären auch hier, je nach Faltung der Oxolanringe, mehrere Isomere denkbar (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Allerdings wurde bei allen Versuchen von *Vogt* jeweils nur die zu **8** analoge Verbindung erhalten. Als weitere Kristallstruktur mit Silicium und zwei Molekülen Anhydroerythrit ist bereits das Anion  $[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})(\text{OH})]^-$  bekannt, die Verbindung konnte mit verschiedenen Gegenionen kristallisiert werden<sup>[37, 74, 33]</sup>. In dieser Struktur liegt das Silicium allerdings fünffach koordiniert vor, die fünfte Koordinationsstelle wird dabei von einer Hydroxygruppe eingenommen.

**Tabelle 2.13:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **8** und den entsprechenden kristallisierten Modifikationen. Abstände in Å, Winkel in °.

<b>8</b>		<b>Kristallstrukturen von Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub><sup>[33]</sup></b>		
		<b>α</b>	<b>β</b>	<b>γ</b>
<b>Si-O:</b>				
1-2/1-5	1,652	1,6290(15)	1,6315(10)	1,6308(13)
		1,6185(15)	1,6144(10)	1,6209(15)
1-3/1-4	1,653	1,6277(18)	1,6243(10)	1,6227(13)
		1,6245(14)	1,6226(10)	1,6253(14)
<b>O-Si-O:</b>				
2-1-3/ 4-1-5	98,1	99,05(9)	99,58(5)	99,06(7)
		98,73(7)	98,40(5)	98,49(7)
2-1-4/ 3-1-5	115,3	113,64(7)	115,18(5)	114,91(7)
		114,34(8)	115,91(5)	115,76(8)
3-1-4	114,6	114,27(7)	112,91(5)	114,26(7)
2-1-5	116,3	117,74(7)	115,77(5)	115,34(7)
<b>O-C-C-O:</b>				
2-6-8-3/ 4-9-7-5	0,1	-0,8(2)	-1,07(13)	0,45(19)
		-1,20(19)	-3,34(13)	5,84(19)

### 2.2.3.2 Die beiden Dimere *syn*-[Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und *anti*-[Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

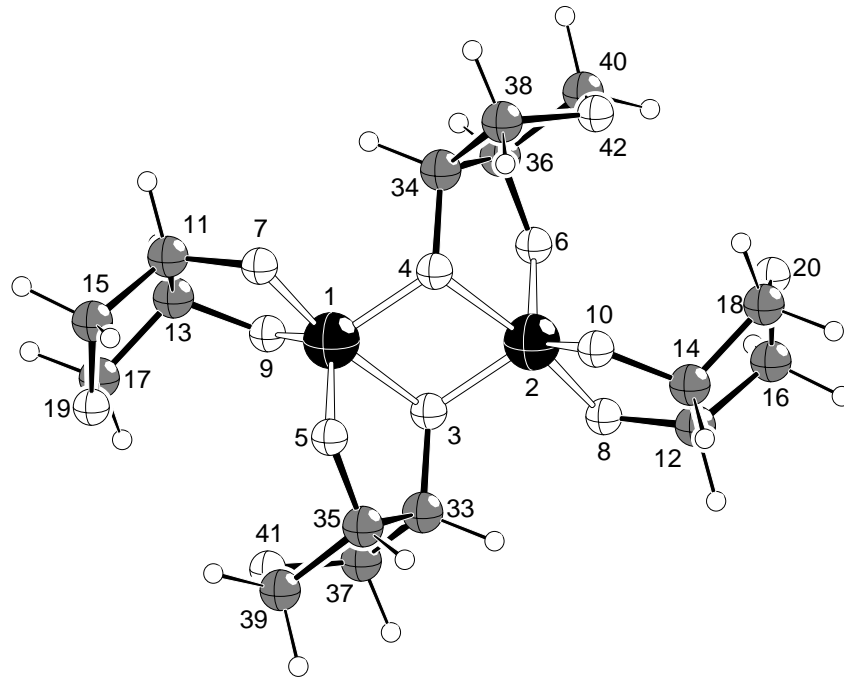
Analog zu den Dimeren **6a** und **6b** kann (s. Abschnitt 2.2.2.2) auch das Monomer Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> (**8**) zwei inversionssymmetrische Dimere [Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bilden, die sich in der Faltung der Oxolanringe unterscheiden:



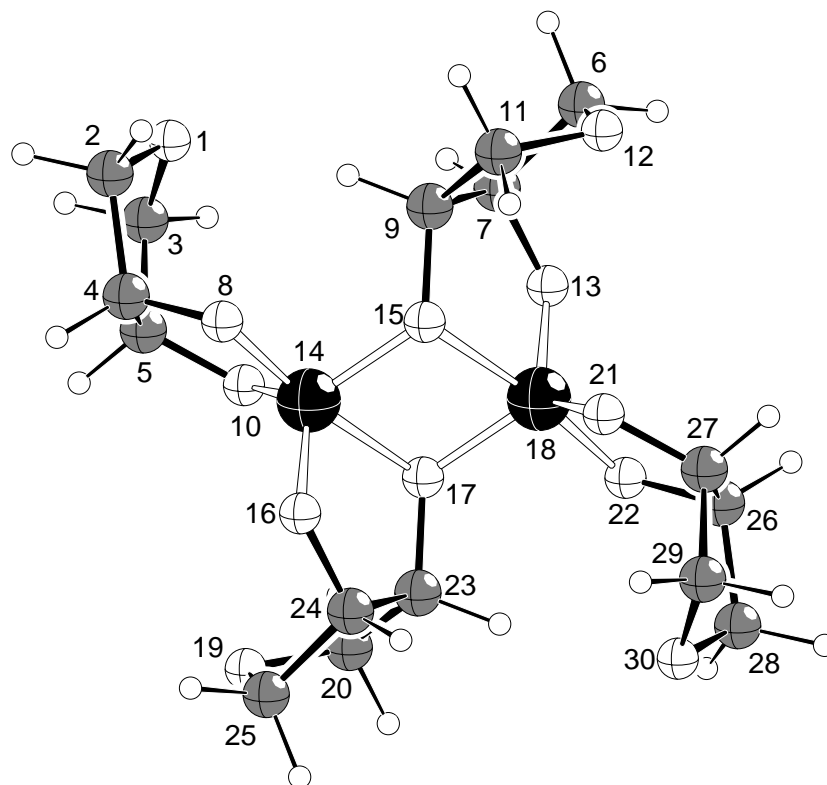
**Abbildung 2.22:** Bildung zweier isomerer Dimere [Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aus dem Monomer Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>.

Aus diesem Grund wurden, wie im Falle der Dimere **6a** und **6b**, ebenfalls zwei Dimerstrukturen [Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> berechnet (s. Abbildung 2.22): Die Verbindung *syn*-[Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**9a**, Abbildung 2.23) entspricht strukturell dem Dimer **6a**, das von Vogt<sup>[33]</sup> kristallisiert werden konnte, *anti*-[Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**9b**, Abbildung 2.24) wurde von Vogt<sup>[33]</sup> als Kristallstruktur erhalten. Beide Dimere weisen wiederum C<sub>1</sub>-Symmetrie mit

dem typischen Si-O-Si-O-Viereck als Strukturelement auf. Erneut beobachtet man jeweils eine im Vergleich zum Monomer deutlich verlängerte Si-O-Bindung pro Silicium-Atom.



**Abbildung 2.23:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **9a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.24:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **9b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Koordination an den Silicium-Atomen (Bindungslängen und -winkel der beiden Dimere **9a** und **9b** unterscheiden sich untereinander sowie im Vergleich zu denen in **6a** und **6b** nur sehr wenig. Tabelle 2.14 zeigt einen Vergleich einiger Geometrieparameter von **9b** mit der von *Vogt*<sup>[33]</sup> erhaltenen Kristallstruktur.

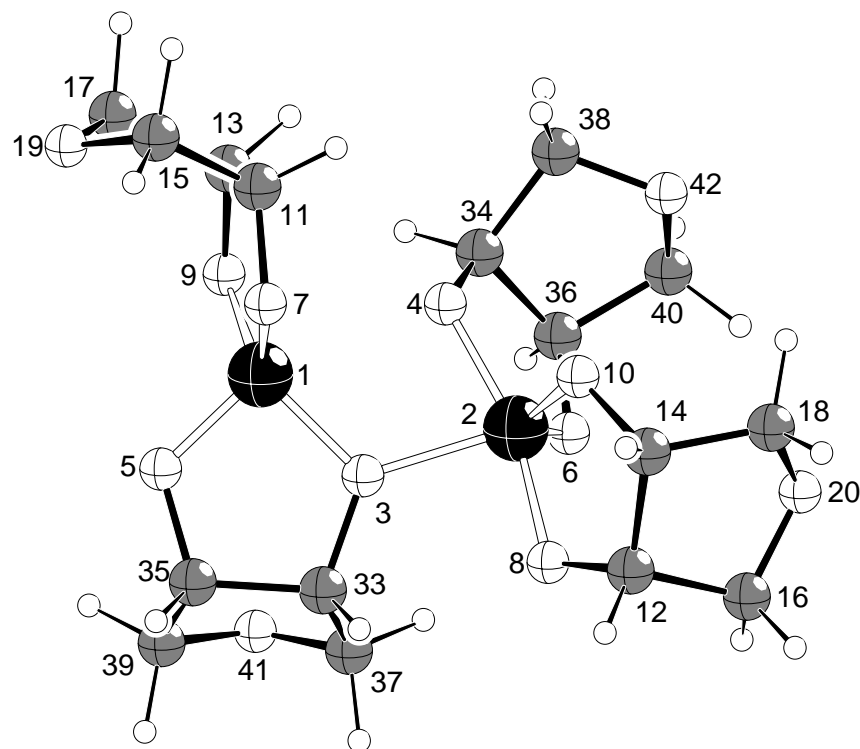
Die Fünfringe der beiden Dimere liegen in einer Briefumschlag-Konformation vor, die O-C-C-O-Torsionswinkel der endständigen Fünfringe betragen bei **9a** 2,4° und bei **9b** 6,6°; sie sind damit in beiden Fällen etwas größer als bei den analogen Dimeren mit Cyclopentandiol **6a** und **6b**. Die Torsionswinkel der verbrückenden Liganden (4,6° (**9a**) und 12,0° (**9b**)) fallen wesentlich kleiner aus als die entsprechenden Torsionswinkel von **6a** und **6b** (22,1° und 20,5°), im Falle von **6a/9a** ist der Unterschied mit etwas mehr als 18° etwa doppelt so groß wie bei **6b/9b** (ca. 8,5°). Wie schon in Abschnitt 2.2.2.2 erwähnt, sind hier, im Gegensatz zu den Dimeren **6a** und **6b**, alle (Oxolan-)Fünfringe der Anhydroerythrit-Liganden gleich gefaltet. Alle Fünfringe liegen in einer Briefumschlag-Konformation vor, mit dem Ringsauerstoff als weggeklappte Ecke.

**Tabelle 2.14:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **9a**, **9b** und der entsprechenden Kristallstruktur. Abstände in Å, Winkel in °.

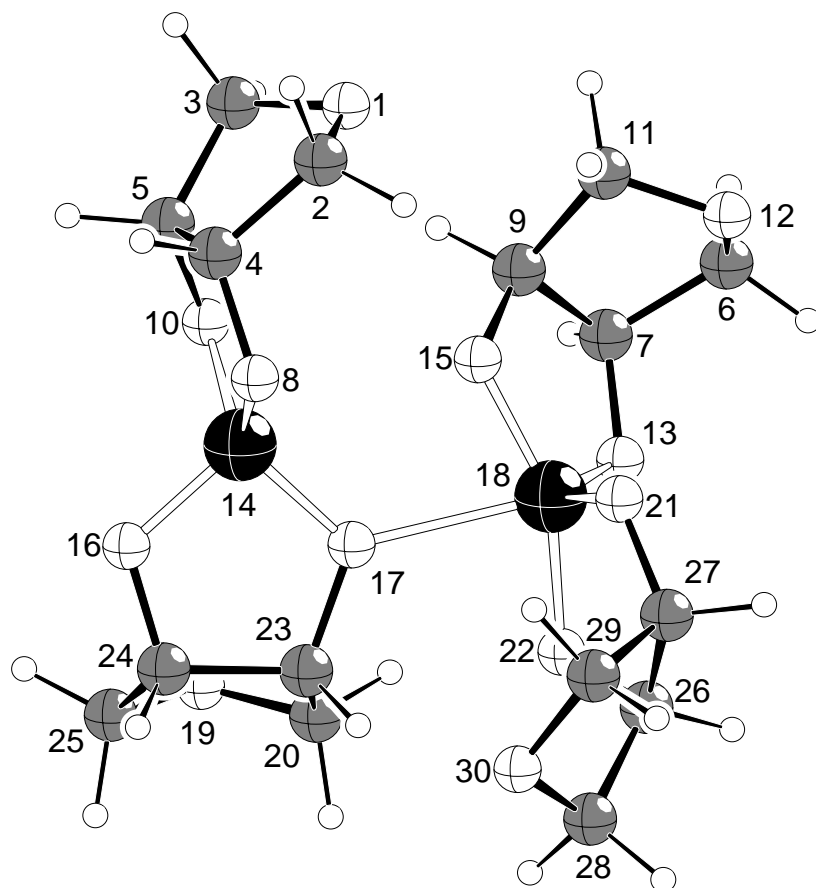
	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>Kristallstruktur von <math>[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^{[33]}</math></b>
<b>Si-O:</b>			
1-5/14-16	1,661	1,662	1,6412(19)
1-9/14-10	1,670	1,672	1,6502(15)
1-7/14-8	1,689	1,689	1,6665(18)
1-4/14-15	1,747	1,754	1,7316(17)
1-3/14-17	1,976	1,963	1,9288(18)
<b>O-C-C-O:</b>			
7-11-13-9/8-4-5-10	2,4	6,6	2,8(3)
3-33-35-5/17-23-24-16	4,6	12,0	16,8(3)
TBP → SQ	11,0 %	7,1 %	8,6 %

### 2.2.3.3 Zwei Übergangszustände $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$

Der Übergangszustand **10a** (Abbildung 2.25) verbindet zwei Monomere **8** mit dem Dimer **9a**, Übergangszustand **10b** (Abbildung 2.26) führt ausgehend von zwei Monomeren zum Dimer **9b**.



**Abbildung 2.25:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **10a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.26:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **10b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Beide Übergangszustände zeigen im wesentlichen strukturelle Übereinstimmung mit der entsprechenden Glykol-Verbindung **3a** und den analogen Verbindungen **7a** und **7b** mit Cyclopentandiol als Liganden. In beiden Fällen findet sich erneut ein kürzerer sowie ein längerer Si-O-Abstand zwischen den Monomereinheiten auf. Die beiden neugebildeten Si-O-Abstände von **10a** betragen 1,925 Å und 2,426 Å (2-3 bzw. 1-4), der kürzere Abstand stimmt also recht genau mit dem von **3a** überein, der längere ist um ca. 0,1 Å aufgeweitet, beide sind mit denen in **7a** praktisch identisch. Die Abstände von **10b** sind mit 2,232 Å und 2,778 Å (17-18 bzw. 14-15) jeweils deutlich länger als in **3a** und auch gegenüber **7b** verlängert. Dies dürfte auf eine sterisch ungünstige Wechselwirkung zwischen den Oxolanringen der beiden Monomereinheiten in **10b** zurückzuführen sein. In **10a** zeigen die Oxolanringe der beiden Monomerfragmente quasi „von einander weg“, so daß sich hier die Monomere leichter annähern können. Eine stärkere Verdrehung der Monomereinheiten gegeneinander wie bei den Übergangszuständen **7a** und **7b** (s. Abschnitt 2.2.2.3) kann hier nicht festgestellt werden, die Torsionswinkel Si-O-Si-O betragen  $-14,2^\circ$  (1-3-2-4, **10a**) bzw.  $-13,2^\circ$  (14-17-18-15, **10b**). Für eine Diskussion dieser strukturellen Parameter im Vergleich zu **7a** und **7b** siehe Abschnitt 3.2.2.2.



**Tabelle 2.15:** Relative Energien der Dimerisierung von **8**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>8</b>	0,0	0,0
<b>10a</b>	34,6 / 77,3 (42,7)	59,7 / 73,9 (14,2)
<b>9a</b>	-28,0 / 22,9 (50,9)	4,5 / 19,3 (14,8)
<b>10b</b>	42,9 / 84,3 (41,4)	67,5 / 82,2 (14,7)
<b>9b</b>	-36,2 / 23,8 (60,0)	-6,4 / 12,5 (18,9)

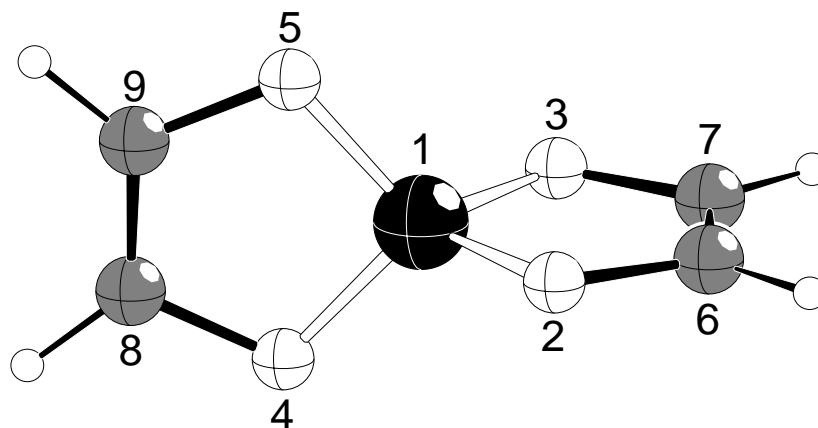
Wie für die Dimere **6a/b** ergeben sich nach der BSSE-Korrektur nur endotherme Dimerisierungsenergien (Tabelle 2.15). Für die unkorrigierten Energien beobachtet man auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau ebenfalls exotherme Energien, für das Dimer **9b** ist auch die unkorrigierte Dimerisierungsenergie auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau schwach exotherm. Die relativen Energien zeigen für **9a/b** jeweils eine weniger endotherme (BSSE-korrigierte Energie) bzw. stärker exotherme (unkorrigierte Energien) Dimerisierungsenergie als für die entsprechenden Dimere mit Cyclopentandiol (**6a/b**): Im Falle der *anti*-Isomere **6a/9a** beträgt der Unterschied der Dimerisierungsenergie für **9a** ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , bei den *syn*-Isomeren wird für **9b** auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau eine, relativ zu den Monomeren, um fast  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedrigere Energie als für **6b** beobachtet. Während bei den Aktivierungsenergien kein deutlicher Unterschied zwischen **10a** und **7a** auftritt, zeigt **10b** eine um  $\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedrigere Barriere als **7b**.

## 2.2.4 Ethendiol als Ligand: Ein Modellsystem für Catecholatlignanden

Um die Dimerisierung von spirocyclischen Kieselsäure-Catecholatlignanden zu untersuchen, wurde zunächst wieder ein Modellsystem gewählt (s. auch Abschnitt 2.2.1). Als Modell für Catecholatlignanden dient Ethendiol: Dessen Größe unterscheidet sich praktisch nicht von der des Ethylenglykols, die Abweichungen in der Geometrie zu Catecholaten sind gering.

### 2.2.4.1 Das Monomer Si(end)<sub>2</sub>: Ein Modell für einen spirocyclischen Ester der Kieselsäure mit Catecholaten

Das Molekül Si(end)<sub>2</sub> (**11a**, Abbildung 2.27) besitzt, aufgrund der planaren Liganden,  $D_{2d}$ -Symmetrie (im Gegensatz zu **1**, s. Abschnitt 2.2.1.1).



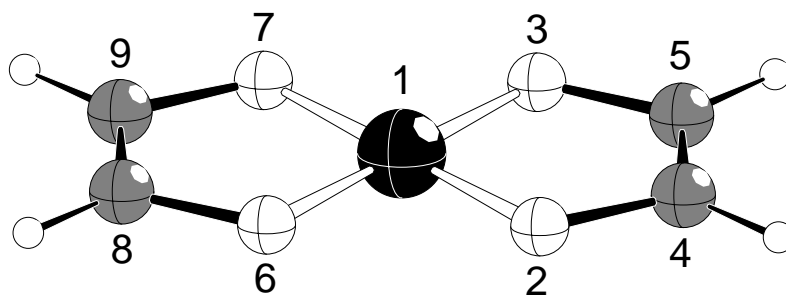
**Abbildung 2.27:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **11a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Mit 1,668 Å sind die Si-O-Bindungen etwas länger als die von **1** (1,657 Å), die Winkel O-Si-O<sub>endocycl.</sub> 96,6° und O-Si-O<sub>exocycl.</sub> 116,3° weichen nicht wesentlich von den entsprechenden Winkeln von **1** ab. Die Torsionswinkel O-C-C-O sind hier, bedingt durch die Doppelbindung des Liganden, genau 0°.

**Tabelle 2.16:** NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindung und NPA-Partialladungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome in **11a** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung/Atom	Bindungsordnungen/Partialladungen (NBO/NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>Bindungsordnung:</b>			
Si-O	0,38	0,38	0,37
<b>Partialladungen:</b>			
Si	2,40	2,38	2,41
O	-0,86	-0,84	-0,85

Aufgrund von Diskussionen um einen planares Bis(*o*-phenylendioxy)silan in der Literatur (hierzu s. insbesondere Abschnitt 2.2.5.1) wurde auch für das Monomer **11a** des Ethendiol-Modellsystems versucht, einen stationären Punkt mit planarer Geometrie zu finden.

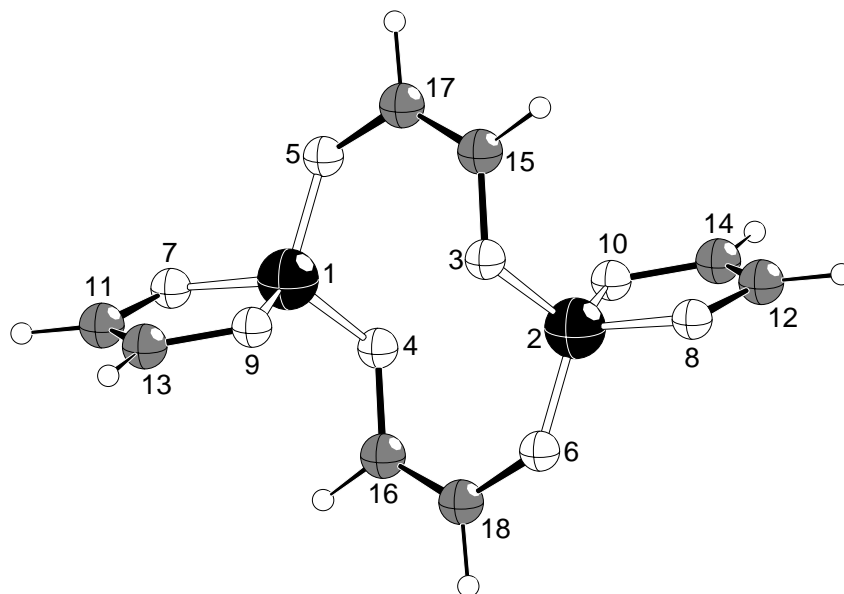


**Abbildung 2.28:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **11b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Das planare Isomer  $\text{Si}(\text{end})_2$  (**11b**, Abbildung 2.28) weist  $D_{2h}$ -Symmetrie auf und stellt kein lokales Minimum, sondern einen Übergangszustand für den Übergang zur tetraedrischen Geometrie des Monomers **11a** dar. **11b** ist energetisch auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau um  $116,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger als **11a**, auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)- bzw. B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau beträgt der Energieunterschied  $111,2$  bzw.  $112,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### 2.2.4.2 Das Dimer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]$

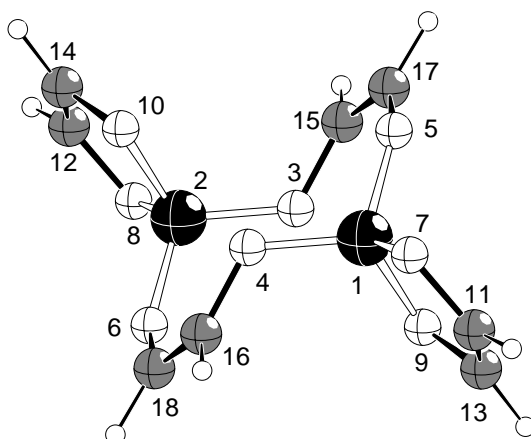
Das Dimer  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]$  (**12**, Abbildung 2.29) besitzt wie alle bisher vorgestellten Dimere  $C_i$ -Symmetrie, seine Struktur weicht aber deutlich von der von **2a** und der anderen Dimere mit Silicium in Fünffachkoordination ab. Statt dessen entspricht **12** strukturell dem zu **2a** isomeren Dimer **2b**. Man beobachtet zwar wiederum ein Si-O-Si-O-Viereck, in dessen Mitte sich das Inversionszentrum befindet, die langen Kanten (und damit Si-O-Abstände) des Vierecks sind allerdings (analog zu **2b**) mit  $2,897 \text{ \AA}$  so lang, daß hier keine Bindungen vorliegen und damit auch keine Fünffachkoordination der Silicium-Atome vorhanden ist. Dementsprechend verhalten sich auch die O-Si-O-Winkel: Während sich die Winkel an den Chelat-Fünfringen mit  $96,9^\circ$  kaum von den endocyclischen O-Si-O-Winkeln des Monomers unterscheiden, liegen die übrigen O-Si-O-Winkel zwischen  $108^\circ$  und  $116^\circ$ . Die Silicium-Atome befinden sich also in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei die Verzerrung deutlich geringer ausfällt als in **11a**. Die O-C-C-O-Torsionswinkel liegen mit  $0,1^\circ$  und  $2,2^\circ$  für die endständigen bzw. verbrückenden Liganden jeweils nahe an  $0^\circ$ .



**Abbildung 2.29:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **12** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Bei der Bildung von **12** aus zwei Monomeren **11a** werden demnach zwar analog zur Bildung des Dimers **2a** zwei neue Si-O-Bindungen gebildet, gleichzeitig werden aber auch zwei in den Monomeren vorhandene Si-O-Bindungen gelöst. Somit ähnelt die Reaktion zweier Monomere **11a** zu einem Dimer **12** einer Metathesereaktion.

Die im Vergleich zu **2b** um ca. 0,28 Å kürzeren Si-O-Abstände 1-3 und 2-4 erklären sich durch die Eigenschaften des Liganden: Während die Ethandiolatoliganden von **2b** einen O-C-C-O-Torsionswinkel von 64,3° einstellen um eine gestaffelte Konformation bzgl. der Wasserstoff-Atome zu erreichen, ist dies für die Ethendiolatoliganden in **12** nicht möglich. Bedingt durch die C-C-Doppelbindung beträgt der Torsionswinkel hier fast 0°, woraus kleinere Si-O-Abstände resultieren. Auch hier tritt, analog zu **2b**, ein zehngliedriger Ring Si-O-C-C-O-Si-O-C-C-O auf. Zudem weist der Ring ebenfalls eine Konformation auf, die an die Sesselkonformation eines sechsgliedrigen Ringes erinnert. Im Gegensatz zum entsprechenden Ring in **2b** liegen hier allerdings nicht alle vier Kohlenstoff-Atome und zwei der Sauerstoff-Atome des Ringes in einer Ebene. Die durch die Doppelbindungen der Liganden nicht mögliche Drehung um die C-C-Bindungsachse verhindert eine derartige Anordnung:



**Abbildung 2.30:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **12**. Die Darstellung zeigt eine Seitenansicht des zehngliedrigen Rings. (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Tabelle 2.17 zeigt die NBO-Bindungsordnungen, Tabelle 2.18 die NPA-Partialladungen des Dimers **12**. Die Bindungsordnungen sind praktisch identisch mit denen von **2b**. Bei den Partialladungen fallen die im Vergleich zu **2b** etwas geringeren negativen Ladungen der Sauerstoff-Atome auf. Dieser Effekt ist auf die Delokalisierung der Elektronen, bedingt durch das  $\pi$ -System des Liganden, zurückzuführen.

**Tabelle 2.17:** NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen in **12** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung	Bindungsordnungen (NBO)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-4/2-3	0,34	0,35	0,35
1-5/2-6	0,36	0,36	0,36
1-7/2-8	0,36	0,37	0,36
1-9/2-10	0,36	0,37	0,36

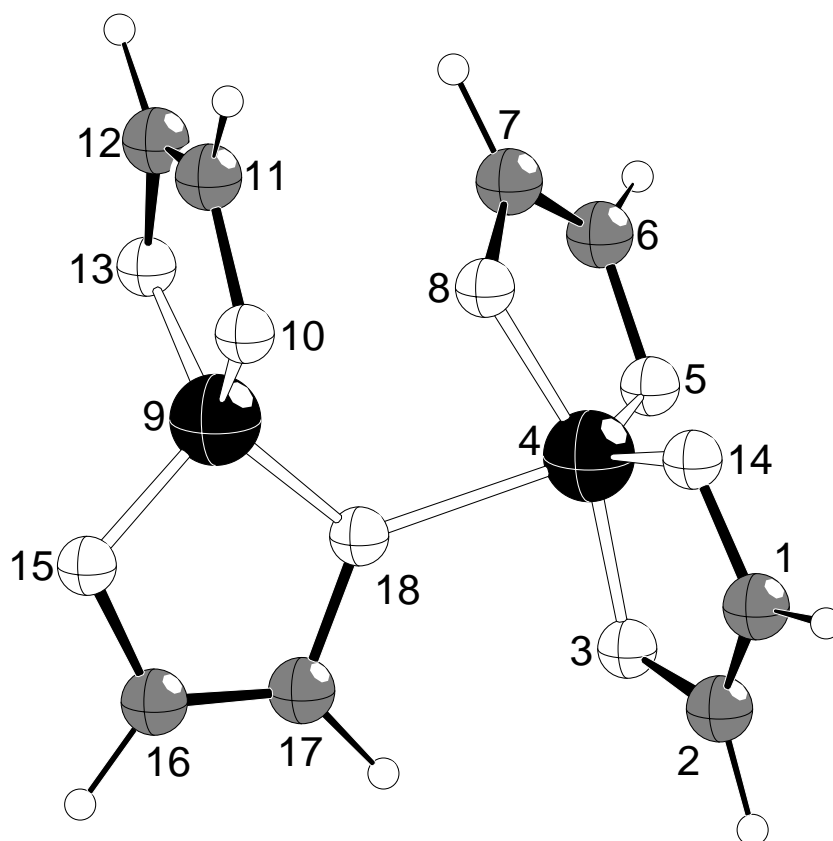
**Tabelle 2.18:** NPA-Partialladungen der Silicium- und Sauerstoff-Atome von **12** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Atom	Partialladungen (NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Si1/2	2,46	2,44	2,46
O3/4	-0,90	-0,89	-0,89
O5/6	-0,89	-0,86	-0,87
O7/8	-0,88	-0,85	-0,86
O9/10	-0,87	-0,85	-0,86

Im Gegensatz zu den beiden  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ -Dimeren (**2a/b**) existiert von dem Dimer  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]$  (**12**) kein Isomer mit Silicium in Fünffachkoordination (s. a. Abschnitt 2.4.2).

### 2.2.4.3 Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]^\ddagger$

Der Übergangszustand  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]^\ddagger$  (**13**, s. Abbildung 2.31) der Dimerisierung von **11a** gleicht von der Molekülgeometrie dem Übergangszustand **3a** (s. Abbildung 2.6). Obwohl im Dimer **12** beide Silicium-Atome nur vierfach koordiniert sind, weist der Übergangszustand ein Silicium-Atom in Fünffachkoordination auf.



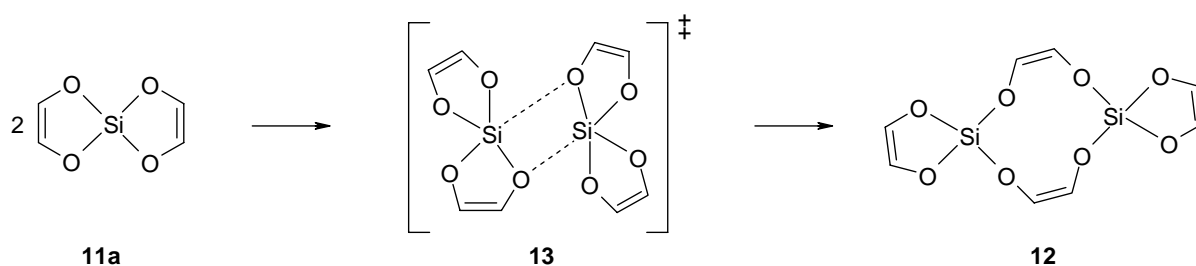
**Abbildung 2.31:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **13** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Si-O-Abstände betragen 2,110 Å und 2,647 Å und sind somit deutlich länger als die entsprechenden Abstände in **3a**. Dennoch ist am Silicium-Atom 4 deutlich eine verzerrt trigonal bipyramidale Konfiguration, und damit eine Fünffachkoordination, zu erkennen. Die übrigen Si-O-Bindungslängen unterscheiden sich kaum von denen in **3a**.

Für dieses System wurde ebenfalls zur genaueren Untersuchung des Mechanismus der IRC in beide Richtungen berechnet. Wie der analoge Übergangszustand bereits vermuten läßt, existieren auch bei dieser Dimerisierung keine Zwischenstufen, die Reaktion verläuft wiederum einstufig. Die Dimerisierung besteht ebenso aus dem nucleophilen Angriff eines Sauerstoff-Atoms am Silicium-Atom der anderen Monomereinheit, gefolgt vom zeitlich versetzten Angriff eines weiteren Sauerstoff-Atoms am anderen Silicium-Atom.

Bemerkenswert ist in diesem Fall die Bildung einer fünften Koordination an beiden Silicium-Atomen während des Reaktionsverlaufs, die bei der Bildung des Produkts, das nur vierfach koordiniertes Silicium enthält, wieder verschwindet. Insgesamt gesehen kann die Dimerisierung von **11a** daher eher als Substitution bezeichnet werden, bei der zwei neue Si-O-Bindungen gebildet und dafür zwei in den Edukten vorhandene Si-O-Bindungen gelöst werden.

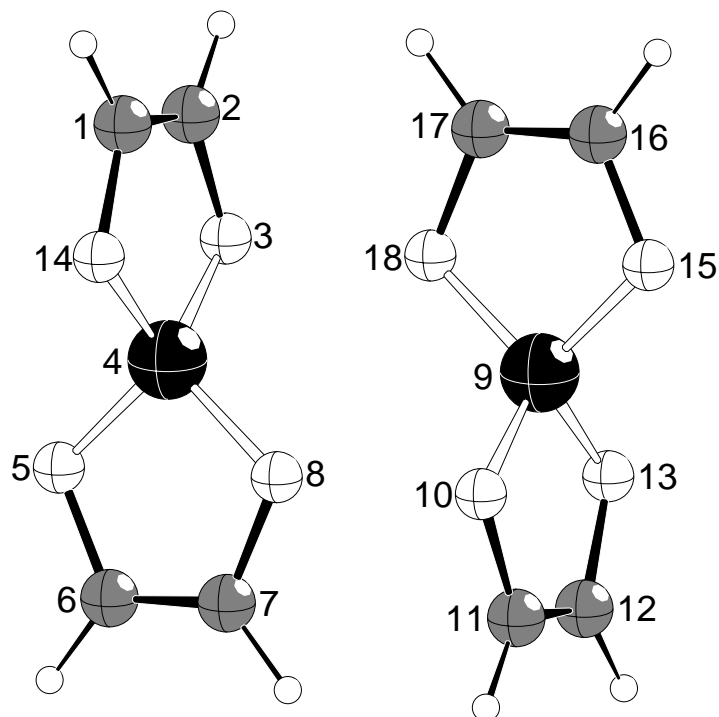
Die Reaktion läßt sich daher folgendermaßen formulieren:



**Abbildung 2.32:** Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäure-Catechol-Ester am Beispiel von **11a**.

Bereits Mitte bis Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden von *Meyer*, *Nagorsen*, *Klein* und *Weiss* NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dimerisierung des *o*-Phenylendioxydimethylsilans durchgeführt<sup>[71, 75]</sup>. Bis auf den Ersatz eines Chelatliganden pro Monomer durch jeweils zwei Methylgruppen entspricht die Reaktion den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Dimerisierungen spirocyclischer Kieselsäure-Catechol-Ester. *Meyer*, *Nagorsen*, *Klein* und *Weiss* schlagen mögliche Übergangszustände mit Fünffachkoordination am Silicium vor, allerdings besitzen beide vorgeschlagene Strukturen jeweils gleich lange Si-O-Abstände bzgl. der zu bildenden Bindungen.

Der Edukt-Komplex für den Übergangszustand **13** wurde erneut durch Optimierung des IRC-Endpunktes erhalten. Wie die Abbildung 2.33 verdeutlicht, sind im Komplex **14** aufgrund der starren Geometrie der Ethendiol-Liganden keine C-H...O-Wechselwirkungen wie für den Komplex **4** möglich. Aus diesem Grund stehen die beiden Monomere in **14** nicht senkrecht zueinander sondern sind so angeordnet, daß sich zwei Si-O-Wechselwirkungen ergeben (4-18 und 9-8, mit jeweils 3,215 Å).



**Abbildung 2.33:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **14** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

In Tabelle 2.19 sind die relativen Energien der Dimerisierung von **11a** aufgeführt. Das Dimer **12** ist im Vergleich zu zwei Monomeren **11a** exotherm. Die Aktivierungsenergie für die Dimerisierung ist trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit der beiden Übergangszustände **3a** und **13** hier um ca. 10–20 kJ mol<sup>-1</sup> geringer (vgl. Tabelle 2.9, Abschnitt 2.2.1.5). Eine Ausnahme stellt nur der unkorrigierte Energiewert auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau dar, der im Vergleich zu **3a** nur um etwa 4 kJ mol<sup>-1</sup> niedriger ausfällt.

**Tabelle 2.19:** Relative Energien der Dimerisierung von **11a**. Energien in kJ mol<sup>-1</sup>. In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

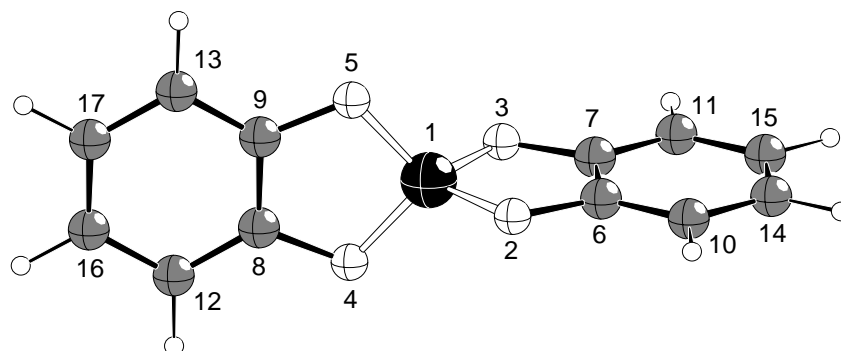
Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>11a</b>	0,0	0,0	0,0
<b>14</b>	-10,1 / 5,6 (15,7)	-1,9 / 4,2 (6,1)	0,7 / 3,5 (2,8)
<b>13</b>	29,0 / 57,4 (28,4)	48,3 / 57,0 (8,7)	50,3 / 54,8 (4,5)
<b>12</b>	-53,2 / -6,3 (46,9)	-41,4 / -26,4 (15,0)	-40,4 / -33,0 (7,4)



## 2.2.5 Catechol (1,2-Dihydroxybenzol) als Ligand

### 2.2.5.1 Das Monomer $\text{Si}(\text{cat})_2$ : tetraedrische oder quadratisch-planare Koordination des Siliciums?

Das Monomer  $\text{Si}(\text{cat})_2$  (**15a**, Abbildung 2.34) besitzt eine zu **11a** analoge Struktur, die Punktgruppe ist ebenfalls  $D_{2d}$ . Die Si-O- (1,666 Å, vgl. 1,668 in **11a**) und C-O- (1,390 Å, vgl. 1,394 in **11a**) Bindungslängen sind nahezu identisch mit denen in **11a**. Bedingt durch die Planarität der Phenylringe liegen die O-C-C-O-Torsionswinkel erneut bei genau  $0^\circ$ , die O-Si-O-Winkel unterscheiden sich mit  $97,5^\circ$  und  $115,8^\circ$  für die endocyclischen bzw. exocyclischen Winkel ebenfalls kaum von den entsprechenden Werten von **11a**. Die sehr gute Übereinstimmung der geometrischen Parameter bestätigt die gute Eignung von Ethendiol als Modellsystem für Catecholatlignanden (s. Abschnitt 2.2.4 und 2.3.1). Theoretische Berechnungen zu verschiedenen Silicium-Catechol-Verbindungen auf *ab initio*- und DFT-Niveau wurden kürzlich von *Gao et al.* durchgeführt<sup>[76]</sup>.

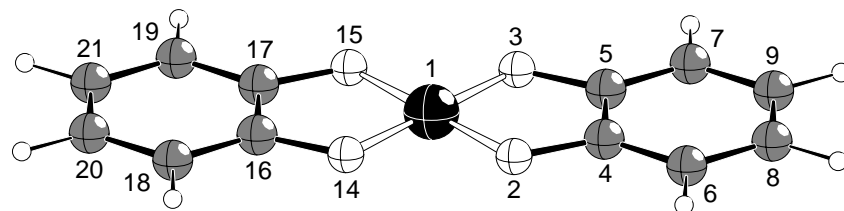


**Abbildung 2.34:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **15a** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

*Meyer* und *Nagorsen*<sup>[77]</sup> berichteten 1979 über ein planares Bis(*o*-phenylendioxy)silan, welches im Anschluß Anlaß zu Diskussionen in der Literatur gab<sup>[78-81]</sup>. Eine vollständige Kristallstrukturanalyse des planaren Bis(*o*-phenylendioxy)silans gelang *Meyer* und *Nagorsen* jedoch nicht. Mittels Extended-Hückel-Berechnungen von planarem und tetraedrischem Bis(*o*-phenylendioxy)silan konnten *Meyer* und *Nagorsen* tatsächlich ein lokales Minimum für das planare Isomer finden und sagen eine Begünstigung von 6,4 kcal/mol (26,8 kJ mol<sup>-1</sup>) für die tetraedrische Form voraus<sup>[77]</sup>. *Würthwein* und *von Ragué Schleyer*<sup>[78]</sup> erhalten mit MNDO-Berechnungen eine Energiedifferenz von 32,9 kcal mol<sup>-1</sup> (137,7 kJ mol<sup>-1</sup>).

Ein stationärer Punkt kann für ein planares Isomer von **15a** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau bestätigt werden, allerdings handelt es sich bei dem planaren **15b** (Abbildung 2.35) in

$D_{2h}$ -Symmetrie wie auch bei **11b** nicht um ein Minimum, sondern um einen Übergangszustand, der aus der Planarität heraus in eine tetraedrische Konformation führt.

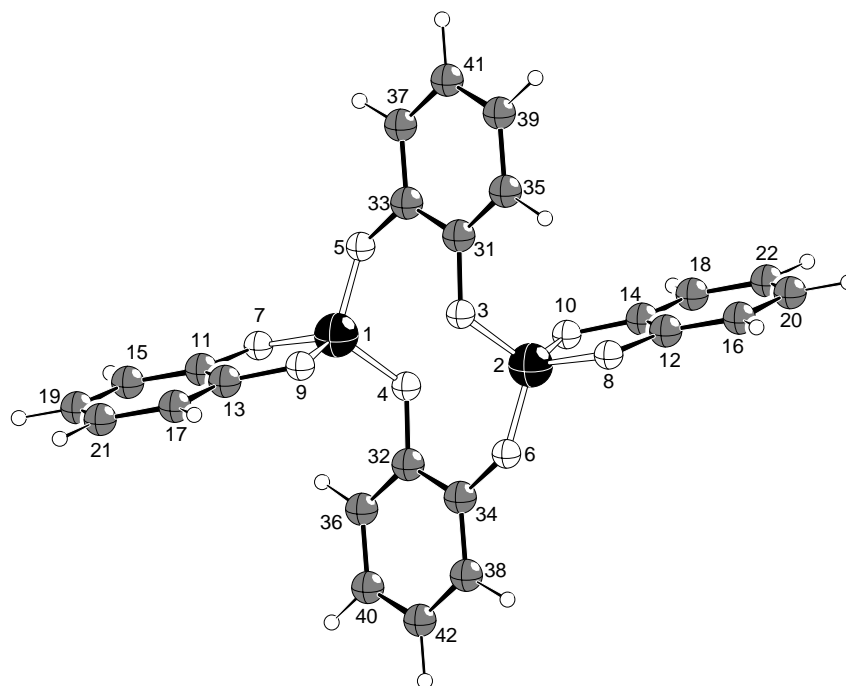


**Abbildung 2.35:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **15b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau liegt **15b** energetisch um  $126,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher als **15a**, auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau beträgt der Energieunterschied  $120,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zumindest in der Größenordnung entsprechen die von *Würthwein* und von *Ragué Schleyer* berechneten MNDO-Energien diesen Werten recht gut. Diese Energiewerte sind um je ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher als diejenigen für das System **11a/b**.

### 2.2.5.2 Das Dimer $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]$

Auch das Dimer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]$  (**16**) zeigt eine Struktur, die zum entsprechenden Modellsystem (**12**) analog ist (Abbildung 2.36).



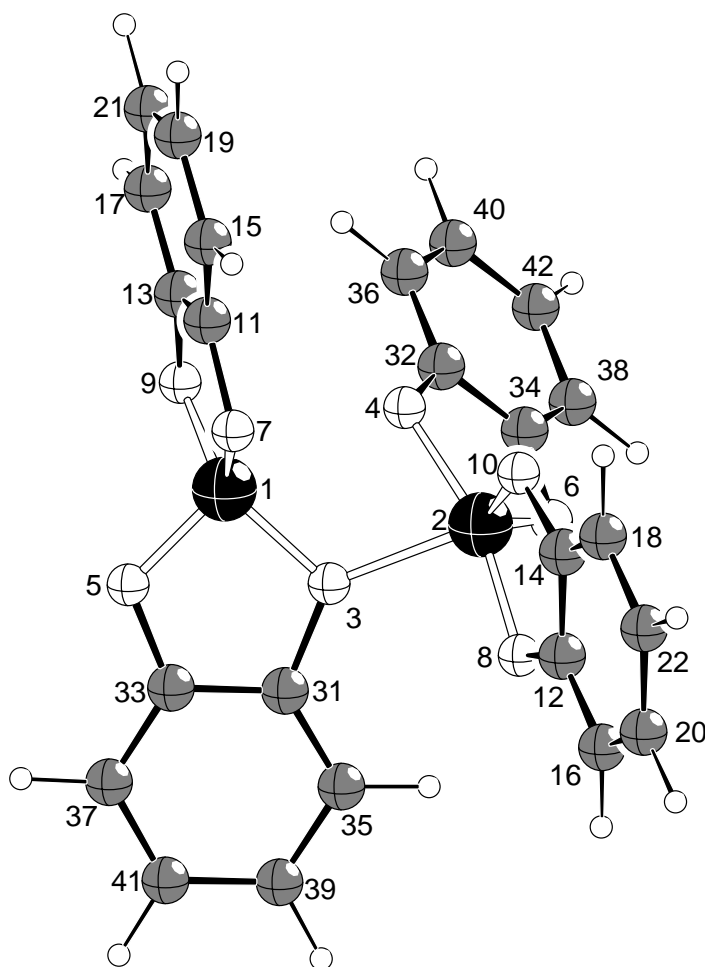
**Abbildung 2.36:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **16** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Man beobachtet erneut  $C_i$ -Symmetrie mit dem Inversionszentrum in der Mitte des, hier wiederum nur gedachten, Si-O-Si-O-Vierecks. Die Silicium-Atome besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Mit  $97,3^\circ$  für die O-Si-O-Winkel der Chelat-Fünfringe und  $108^\circ$ – $117^\circ$  für die übrigen O-Si-O-Winkel unterscheiden sich diese praktisch nicht von denen in **12**. Die beiden langen Si-O-Abstände (1-3 bzw. 2-4) betragen  $2,786 \text{ \AA}$  und sind damit etwas kürzer als in **12**. Die Si-O-Bindungen liegen zwischen  $1,636 \text{ \AA}$  und  $1,677 \text{ \AA}$ . Analog zu **2b** und **12** wird auch hier ein zehngliedriger Oxasilacyclodecan-Ring beobachtet, dessen Konformation mit der des Ringes in **12** praktisch identisch ist (s. Abbildung 2.30).

**16** entspricht formal dem von *von Schnering et al.*<sup>[34]</sup> beschriebenen Dimer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\text{Cl}_2\}_2]$ , nur daß dieses keine endständigen Chelat-Fünfringe, sondern stattdessen jeweils zwei Chlor-Atome enthält (vgl. hierzu Abschnitt 2.4.2).

### 2.2.5.3 Der Übergangszustand $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]^\ddagger$

Die Geometrie des Übergangszustandes  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_2]^\ddagger$  (**17**, Abbildung 2.37) ähnelt der des Übergangszustandes  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_2]^\ddagger$  (**13**). Auch hier tritt, im Gegensatz zum Dimer, im Übergangszustand eine Fünffachkoordination an einem Silicium-Atom auf.



**Abbildung 2.37:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **17** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Si-O-Abstände der während der Dimerisierung gebildeten Bindungen betragen im Übergangszustand 2,007 Å und 2,461 Å und sind somit etwas kürzer als in **13** (2,110 Å bzw. 2,647 Å). Die beiden Monomereinheiten sind stärker gegeneinander verdreht als in **13**, der Torsionswinkel Si-O-Si-O (1-3-2-4) beträgt  $-26,0^\circ$  (vgl.  $-11,7^\circ$  in **13**). Der Grund für die stärkere Verdrehung liegt in der Vermeidung ungünstiger sterischer Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen. Beim wesentlich kleineren Ethendiol ist dieser Effekt viel schwächer ausgeprägt und die Verdrehung somit geringer.

Wie Tabelle 2.20 zu entnehmen ist, ist die Dimerisierung von **15a**, analog zu der von **11a**, ein exothermer Vorgang, so daß das Dimer also stabiler als zwei Monomere ist. Auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau resultiert für den nach der *Counterpoise*-Methode korrigierten Wert eine leicht endotherme Reaktionsenergie, hierzu s. Abschnitt 3.1.

**Tabelle 2.20:** Relative Energien der Dimerisierung von **15a**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>15a</b>	0,0	0,0
<b>17</b>	45,0 / 76,9 (31,9)	69,6 / 79,5 (9,9)
<b>16</b>	-48,5 / 1,7 (50,2)	-32,6 / -17,5 (15,1)

## 2.3 Polymerisation spirocyclischer Kieselsäureester

### 2.3.1 Polymerisation spirocyclischer Ester der Kieselsäure mit Catecholaten

Polymere Produkte aus der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Catechol wurden bereits 1951 von *Schwarz* und *Kuchen*<sup>[82]</sup> beobachtet, eine strukturelle Charakterisierung der Produkte war allerdings nicht möglich, so daß Rückschlüsse auf mögliche Strukturen nur mittels Elementaranalyse durchgeführt werden konnten. Weitere Untersuchungen von *Schwarz* und *Kuchen* zu polymeren Produkten mit *o,o'*-Diphenol, einem anderen aromatischen Diol, als Liganden führten ebenfalls nicht zu einer Strukturbestimmung<sup>[83]</sup>. Auch *Meyer*, *Nagorsen* und *Weiss* beschrieben 1975 die Neigung spirocyclischer Kieselsäure-Catechol-Ester zur Polymerisation<sup>[71]</sup>.

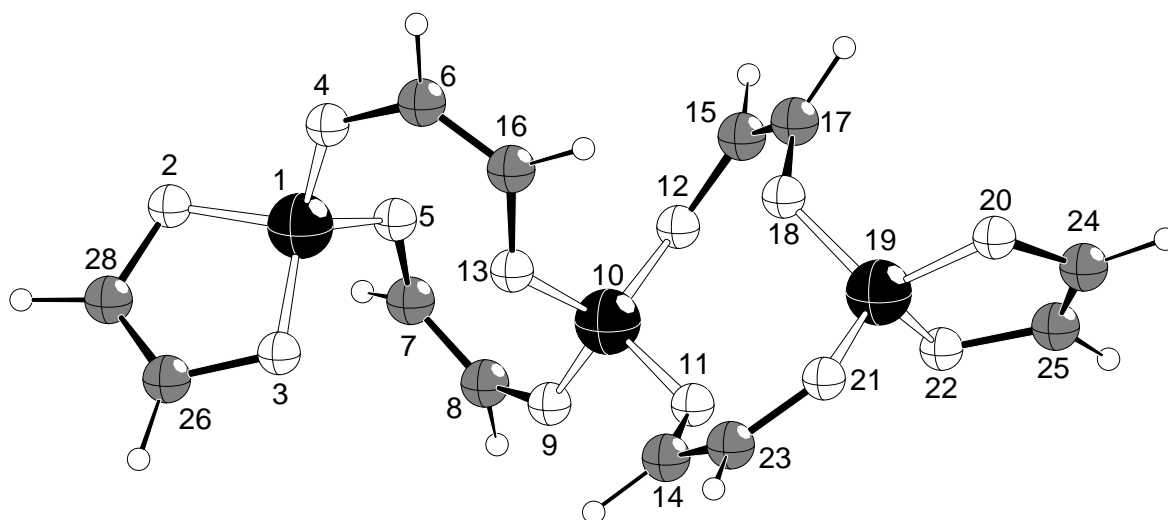
Erst 1989 gelang es von *Schnering et al.*<sup>[84]</sup>, die Kristallstruktur des polymeren Orthokieselsäureesters des Catechols zu erhalten. Das Polymer besteht aus „zickzack“-förmigen Ketten von Silicium-Atomen, die jeweils durch zwei Catecholate verbrückt sind, jedes Silicium-Atom ist vierfach von Sauerstoff-Atomen koordiniert.

Polymerisationsreaktionen von spirocyclischen Orthokohlensäureestern sind in der Literatur bekannt<sup>[85-87]</sup>, allerdings verlaufen diese Polymerisationen entweder über vollständige Ringöffnung der Spirocyclen oder, unter Erhalt der Spirocyclen, radikalisch an ungesättigten Seitenketten ab.

#### 2.3.1.1 Das Trimer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_3]$

Das aus drei  $\text{Si}(\text{end})_2$ -Einheiten gebildete Trimer  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_3]$  (Abbildung 2.38) hat die Punktgruppe  $C_1$ . Die drei Silicium-Atome sind nicht linear angeordnet, sondern bilden einen Winkel von  $143,2^\circ$ . Die O-Si-O-Winkel der endständigen Silicium-Atome liegen im Bereich von  $96,6^\circ$ – $117,1^\circ$ ; aufgrund der Chelat-Fünfringe ist die tetraedrische Koordination verzerrt.

Beim mittleren Silicium bewegen sich die O-Si-O-Winkel zwischen  $104,6^\circ$  und  $114,1^\circ$ , das Tetraeder ist hier nur leicht verzerrt. Da von den drei Silicium-Atomen zwei als Endgruppen fungieren, die mit je einem endständigen Liganden einen Chelat-Fünfring bilden, ist das Trimer **18** für strukturelle Vergleiche mit dem Polymer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]^{[84]}$  nur bedingt geeignet.

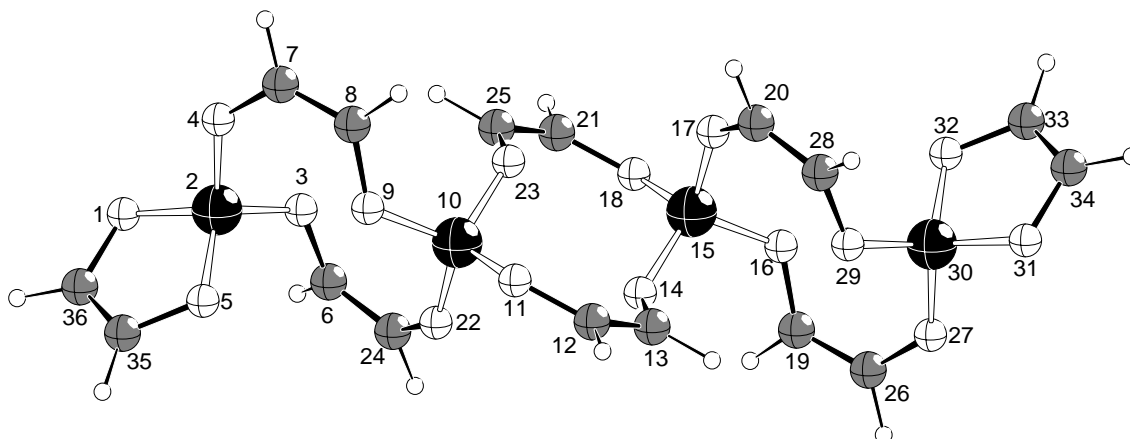


**Abbildung 2.38:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **18** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Anlagerung eines weiteren Monomers führt zum Tetramer  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_4]$ :

### 2.3.1.2 Das Tetramer $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_4]$

Die Struktur des  $C_1$ -symmetrischen Tetramers  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_4]$  (**19**, Abbildung 2.39) entspricht im wesentlichen der des aus der Literatur bekannten Polymers  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]^{[84]}$ . Im Gegensatz zum Polymer sind hier jedoch zwei Endgruppen vorhanden, die die Kette begrenzen. Für einen Vergleich mit dem Polymer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]^{[84]}$  ist die Struktur des Tetramers deutlich besser geeignet als die des Trimers, daher wird darauf erst an dieser Stelle näher eingegangen.

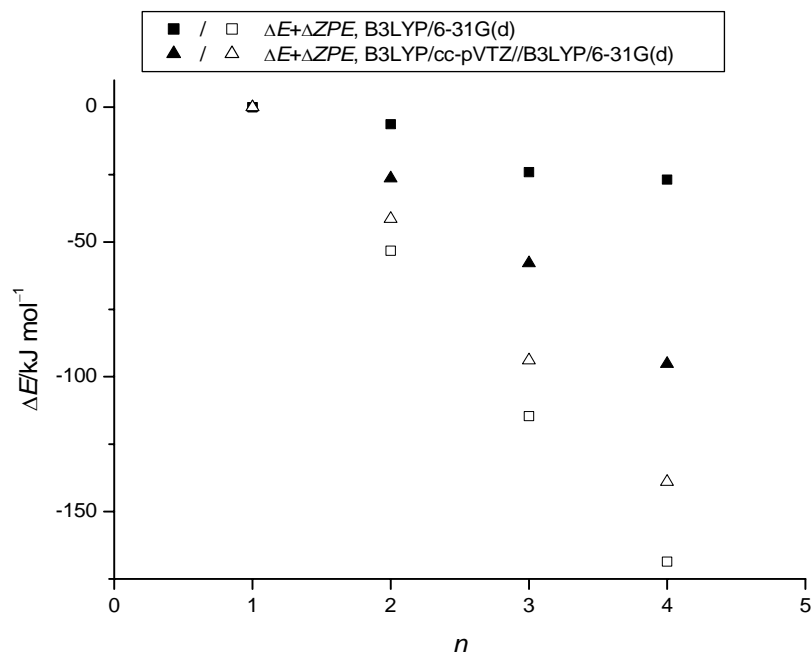


**Abbildung 2.39:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **19** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Si-O-Bindungslängen (der nicht endständigen Si-Atome) sind mit 1,639 Å, 1,640 Å, 1,649 Å und 1,657 Å etwas länger als die der Kristallstruktur (1,602(7) Å, 1,602(8) Å, 1,607(8) Å und 1,608(8) Å). Die C-O-Bindungslängen entsprechen mit 1,364 Å, 1,367 Å, 1,377 Å und 1,379 Å recht gut den Werten des Polymeren (1,356(12) Å, 1,372(15) Å, 1,383(14) Å und 1,386(13) Å). Die O-Si-O-Winkel liegen zwischen 104,3° und 114,7° und stimmen demnach ebenfalls gut mit denen von  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]$  (104,7(4)°–116,0(4)°) überein. Die tetraedrisch koordinierten Silicium-Atome bilden eine Art „zick-zack“-Kette, zwei Silicium-Atome sind über jeweils zwei Liganden verbrückt. Die Silicium-Silicium-Abstände im Tetramer **19** betragen 3,886 und 4,003 Å. Diese sind, ligandbedingt, etwas länger als die Si-Si-Abstände des Polymeren  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]$  (3,705 Å und 3,861 Å).

Die Polymerisation verläuft über die ständige Anlagerung neuer Monomere an ein vorhandenes Mono-, Di- oder Oligomer. Ein Kettenabbruch, wie z.B. von radikalischen Polymerisationen bekannt, kann hier nicht oder höchstens durch Ringbildung auftreten. Polymere spirocyclischer Kieselsäureester können also als sog. „Lebende Polymere“ beschrieben werden, bei denen theoretisch unendliches Kettenwachstum denkbar wäre<sup>[88]</sup>.

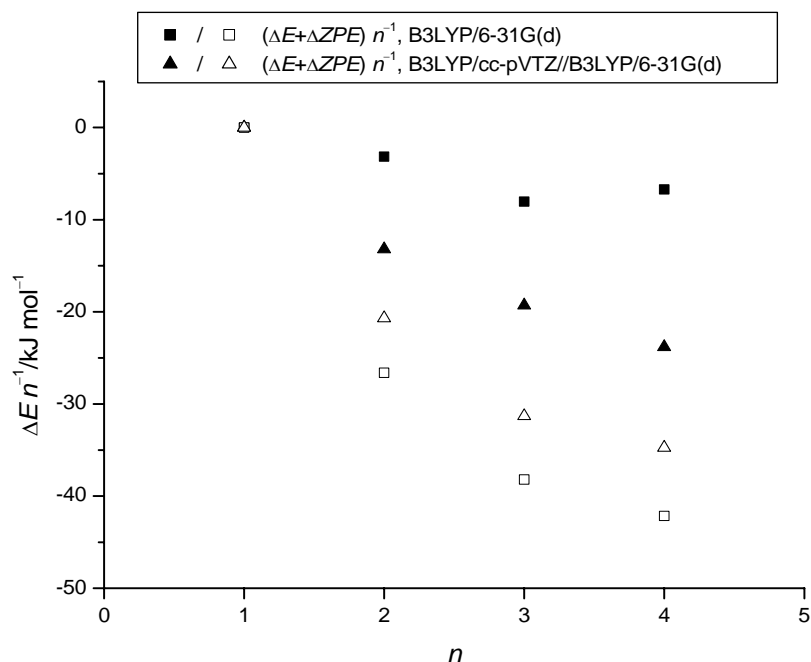
Graphische Auftragungen der Energien von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer (**11a**, **12**, **18**, **19**) finden sich in Abbildung 2.40 und Abbildung 2.41, die genauen relativen Energien sind in Tabelle 2.21 und Tabelle 2.22 aufgeführt.



**Abbildung 2.40:** Diagramm der relativen Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere), aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß).

Wie in **Abbildung 2.40** zu erkennen ist, verlaufen die auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechneten Energien wie erwartet linear, die Stabilisierung nimmt also mit dem Polymerisationsgrad zu. Auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau zeigen nur die unkorrigierten Energien einen linearen Verlauf, für eine Diskussion dieses Sachverhalts siehe **Abschnitt 3.1**.





**Abbildung 2.41:** Diagramm der relativen Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß).

Abbildung 2.41 zeigt die relativen Energien der Reihe Mono-, Di, Tri- und Tetramer, jeweils dividiert durch den Polymerisationsgrad  $n$ . So ergibt sich die Stabilisierung pro Monomereinheit. Die B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Energien zeigen den erwarteten Kurvenverlauf einer abfallende Kurve, die gegen einen Grenzwert konvergiert. Wie schon in Abbildung 2.40 weichen auch hier die BSSE-korrigierten B3LYP/6-31G(d)-Energien stark vom erwarteten Verhalten ab (s. Abschnitt 3.1).

**Tabelle 2.21:** Relative Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere). Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>11a</b>	0,0	0,0
<b>12</b>	-53,2 / -6,3 (46,9)	-41,4 / -26,4 (15,0)
<b>18</b>	-114,6 / -24,1 (90,5)	-93,9 / -57,9 (36,0)
<b>19</b>	-168,6 / -26,8 (141,8)	-138,9 / -95,2 (43,7)

**Tabelle 2.22:** Relative Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt.

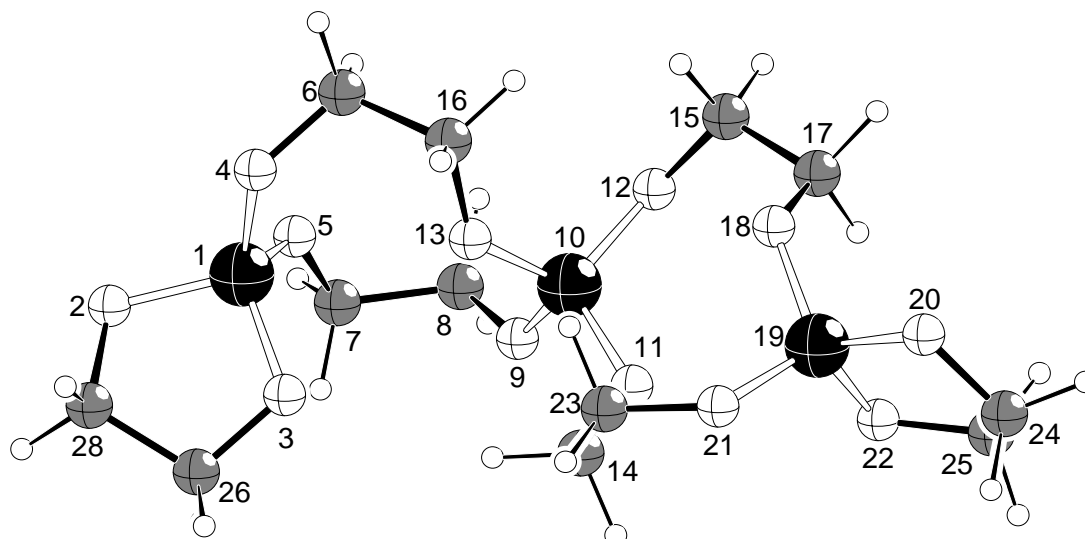
Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>11a</b>	0,0	0,0
<b>12</b>	-26,6 / -3,2	-20,7 / -13,2
<b>18</b>	-38,2 / -8,0	-31,3 / -19,3
<b>19</b>	-42,2 / -6,7	-34,7 / -23,8

### 2.3.2 Polymerisation spirocyclischer Ester der Kieselsäure mit aliphatischen 1,2-Diolen

Bereits 1969 wurden von *Frye*<sup>[89]</sup> verschiedene spirocyclische Siliciumdiolate mit vierfach koordiniertem Silicium untersucht. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde eine starke Neigung des Kieselsäure-Glykol-Esters  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$  (**1**) zur Bildung von polymeren Produkten festgestellt. Auch *Vogt* beobachtete Polymerisation bei Umsetzungen von Silicium mit Diolen<sup>[90]</sup>. Bislang konnten jedoch noch keine polymeren Produkte von Silicium mit einfachen, nichtaromatischen Diolen kristallisiert werden.

#### 2.3.2.1 Das Trimer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$

Das Trimer  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  (**20**, Abbildung 2.42) besitzt wie sein Ethendiol-Analogon  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_3]$  (s. Abschnitt 2.3.1.1) keine Symmetrie und damit die Punktgruppe  $C_1$ .

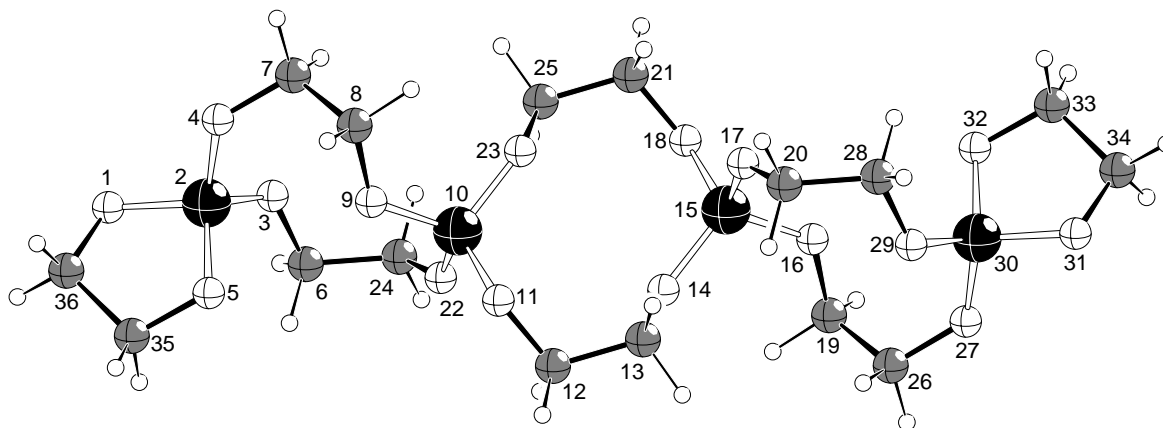


**Abbildung 2.42:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **20** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Auch in **20** sind die Silicium-Atome nicht linear angeordnet, sondern bilden einen Winkel, der mit  $135,6^\circ$  etwas kleiner ist als in **18**. Analog zu **20** sind die beiden endständigen Silicium-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Umgebung des mittleren Silicium-Atoms weicht dagegen nur wenig von einer ideal tetraedrischen Geometrie ab. Aus den bereits in Abschnitt 2.3.1.1 genannten Gründen wird auf eine Diskussion von Strukturparametern und einen Vergleich mit der entsprechenden Verbindungen des Ethendiols sowie mit dem Polymer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]$  nur beim Tetramer  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  eingegangen.

### 2.3.2.2 Das Tetramer $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$

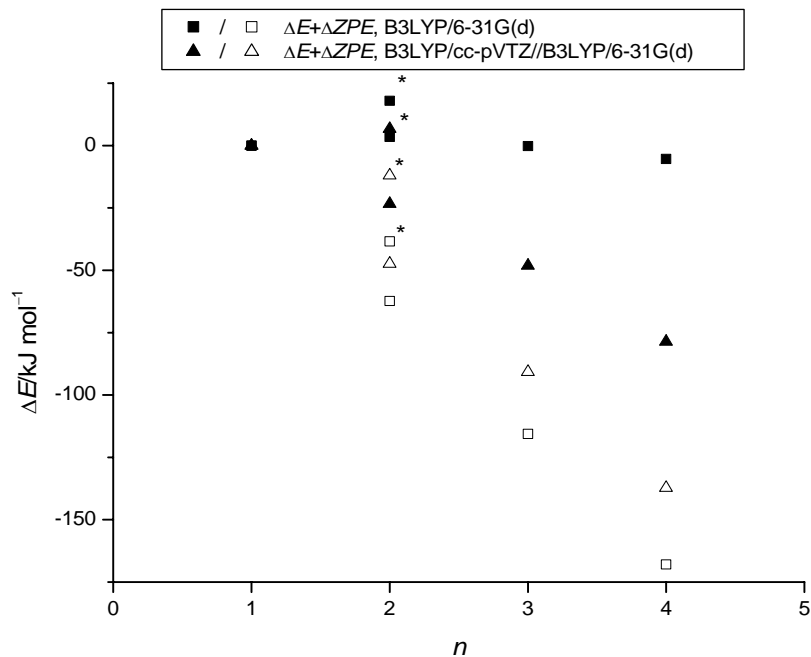
Das Tetramer  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  (**21**, Abbildung 2.43) besitzt eine Struktur analog zu **19** und ist damit ebenfalls  $C_1$ -symmetrisch. Es ergibt sich wiederum eine „zick-zack“-Kette von vierfach koordinierten Silicium-Atomen, die über jeweils zwei Liganden verbrückt sind.



**Abbildung 2.43:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **21** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

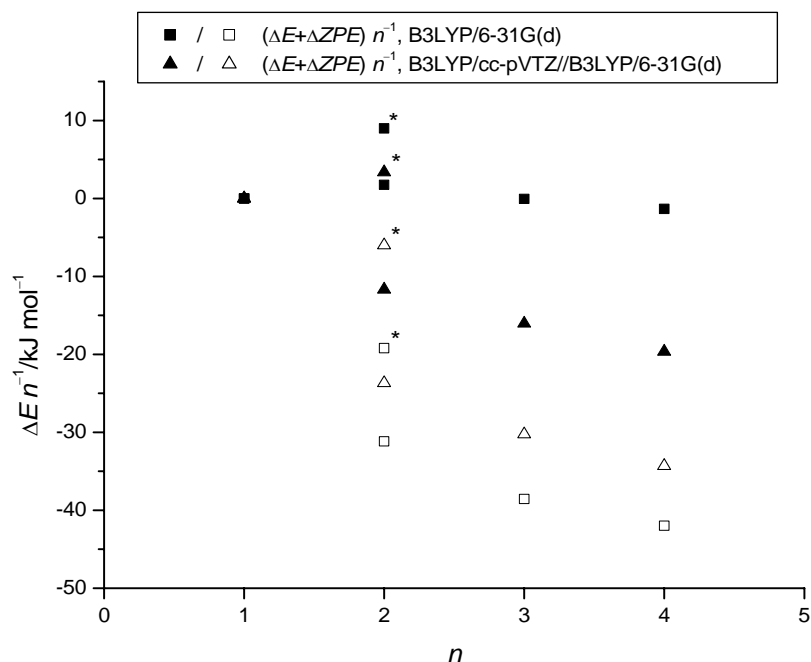
Auffälligster Unterschied zwischen den Tetrameren **19** und **21** sind die O-C-C-O-Torsionswinkel der Liganden. Während beim Tetramer **19** die Torsionswinkel wegen der Doppelbindungen des Liganden analog zur Kristallstruktur  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]$ <sup>[84]</sup> nahe  $0^\circ$  sind, liegen die Torsionswinkel von **21** bei  $31,31^\circ$  für die beiden endständigen Liganden und zwischen  $58,0^\circ$  und  $76,3^\circ$  für die verbrückenden Liganden. Die Glykol-Liganden bevorzugen also erwartungsgemäß (wie auch schon bei **1**, **2a** und **3a** im Vergleich zu **11a**, **12** und **13** beobachtet werden konnte) einen Torsionswinkel, der eine ekliptische Konformation verhindert. Die Torsionswinkel der endständigen Liganden sind, aufgrund der Chelat-Fünfringe, deutlich kleiner als die der Brückenliganden, deren Torsionswinkel sich relativ frei einstellen können.

Die Si-Si-Abstände in **21** betragen  $4,127 \text{ \AA}$  und  $4,373 \text{ \AA}$  und sind somit deutlich länger als die Si-Si-Abstände in **19** oder dem Polymer  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]$ . Die längeren Abstände können, wie beim Vergleich der Si-O-Abstände von **2b** und **12** (s. Abschnitte 2.2.1.4 und 2.2.4.2) durch den anderen Liganden erklärt werden: Um einer ekliptischen Konformation bzgl. der Wasserstoff-Atome aus dem Weg zu gehen, verdrehen sich die Ethandiolatoliganden um die C-C-Bindungsachse, um so einen Torsionswinkel von  $\approx 60^\circ$  und damit eine (annähernd) gestaffelte Konformation zu erreichen. Die Einstellung des Torsionswinkels geht mit der Vergrößerung der Si-Si-Abstände einher. Bei den Liganden Ethendiol und Catechol ist eine Verdrehung um die C-C-Achse wegen der Doppelbindung nicht möglich.



**Abbildung 2.44:** Diagramm der relativen Energien von **1**, **2a**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere), aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß). Das Dimer **2a** ist jeweils mit einem \* gekennzeichnet.

Bei der Auftragung der relativen Energien von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer gegen den Polymerisationsgrad ergibt sich für die B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Energien wieder ein annähernd linearer Verlauf. Das Dimer **2a**, in dem die Silicium-Atome fünffach koordiniert sind, liegt hier deutlich oberhalb der Geraden. Wiederum beobachtet man ein starkes Abweichen der BSSE-korrigierten B3LYP/6-31G(d)-Energien von der erwarteten Geraden.



**Abbildung 2.45:** Diagramm der relativen Energien von **1**, **2a**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß). Das Dimer **2a** ist jeweils mit einem \* gekennzeichnet.

Abbildung 2.45 zeigt analog zu Abbildung 2.41 (Abschnitt 2.3.1.1) die Auftragung der relativen Energien dividiert durch  $n$  gegen den Polymerisationsgrad, also die Stabilisierung pro Monomer. Erneut beobachtet man für die B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Energien den erwarteten Verlauf einer konvergierenden Kurve. Wie schon bei der Auftragung der Energien gegen  $n$  (Abbildung 2.44) weicht das Dimer **2a** stark von der Kurve ab. Analog zu Abbildung 2.40, Abbildung 2.41 und Abbildung 2.44 ergibt sich für die nach der *Counterpoise*-Methode korrigierten B3LYP/6-31G(d)-Energien eine große Abweichung vom erwarteten Verlauf (s. Abschnitt 3.1). In Tabelle 2.23 und Tabelle 2.24 finden sich die genauen relativen Energien.

**Tabelle 2.23:** Relative Energien von **1**, **2a**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere). Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>1</b>	0,0	0,0
<b>2a</b>	-38,4 / 18,0 (56,4)	-12,0 / 6,7 (18,7)
<b>2b</b>	-62,3 / 3,5 (65,8)	-47,7 / -23,4 (24,0)
<b>20</b>	-115,7 / -0,2 (115,5)	-90,8 / -48,2 (42,6)
<b>21</b>	-168,0 / -5,4 (162,6)	-137,3 / -78,6 (58,7)

**Tabelle 2.24:** Relative Energien von **1**, **2a**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf n Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	
<b>1</b>	0,0		0,0	
<b>2a</b>	-19,2	/ 9,0	-6,0	/ 3,4
<b>2b</b>	-31,15	/ 1,8	-23,9	/ -11,7
<b>20</b>	-38,6	/ -0,1	-30,3	/ -16,1
<b>21</b>	-42,0	/ -1,3	-34,3	/ -19,7

### 2.3.3 Einfluß der Ringspannung auf die Neigung zur Polymerisation

Bei der in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäureester mit Ethylenglykol und Ethendiol werden im Falle des Ethendiols (als Modell für Catecholate) zwei Si-O-Bindungen gebrochen und dafür zwei neue Si-O-Bindungen gebildet. Bei den Estern mit Ethylenglykol (als Modell für einfache 1,2-Diole) werden ebenfalls zwei neue Si-O-Bindungen gebildet, hier werden allerdings keine Bindungen gebrochen, sondern nur zwei Si-O-Bindungen verlängert, so daß eine Fünffachkoordination am Silicium entsteht. Dieses Dimer kann sich anschließend in ein zu Catecholestern analoges Dimer mit vierfach koordiniertem Silicium umlagern. Bei der Addition weiterer Monomere werden wiederum je zwei Si-O-Bindungen pro Monomer neu gebildet und zwei vorhandene Si-O-Bindungen gebrochen. Die einfachen 1,2-Diolate (untersucht für Ethylenglykol als Ligand) zeigen ab dem Trimer keine Fünffachkoordination mehr, die weitere Addition von Monomeren führt demnach stets zum Bruch sowie zur Neubildung von je zwei Si-O-Bindungen pro Monomer. Die Bindungsbilanz ist also in beiden Fällen gleich, nämlich null. Dieser Befund wird durch die NBO-Bindungsordnungen bestätigt, diese nehmen vom Mono- zum Tetramer sogar minimal ab (s. Tabelle 2.25). Ein Energiegewinn durch Neubildung von Bindungen kann für die Polymerisation dieser Verbindung als Triebkraft deshalb ausgeschlossen werden.

**Tabelle 2.25:** Mittlere NBO-Bindungsordnungen der Si-O-Bindungen in **1**, **2a**, **20**, **21** und **11a**, **12**, **18**, **19** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Molekül	Mittlere Bindungsordnungen (NBO)	
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>1</b>	0,37	0,38
<b>2b</b>	0,36	0,36
<b>20</b>	0,35	0,36
<b>21</b>	0,35	0,36
<b>11a</b>	0,38	0,38
<b>12</b>	0,35	0,36
<b>18</b>	0,35	0,36
<b>19</b>	0,35	0,36

Als mögliche Triebkraft der Polymerisation wurde deshalb der Verlust von Ringspannung untersucht: Bei der Addition jeder Monomereinheit werden je zwei Chelat-Fünfringe geöffnet, was mit einem Spannungsverlust und damit einem Energiegewinn einhergehen sollte. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde für die beiden Monomere **1** und **11a** jeweils einer der beiden zweizähligen Liganden durch zwei Fluor-Atome ersetzt. Zunächst wurden die F-Si-F-Winkel auf dem Wert des O-Si-O-Winkels des jeweiligen Monomers festgehalten und die Geometrien optimiert. Im nächsten Schritt wurden die F-Si-F-Winkel freigegeben und die Geometrien erneut optimiert. Man beobachtet eine Aufweitung des Winkels mit gleichzeitigem Energiegewinn (s. Tabelle 2.26).

**Tabelle 2.26:** Relative Energien (*ohne Nullpunktkorrektur*) der Monomere SiF<sub>2</sub>(EthgH<sub>-2</sub>) und SiF<sub>2</sub>(end) vor und nach der Freigabe des F-Si-F-Winkels. Winkel in °, Energien in kJ mol<sup>-1</sup>.

Molekül/(Referenz)	Winkel (Start/Ende)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
SiF <sub>2</sub> (EthgH <sub>-2</sub> )/(1)	98,1/105,5	-5,9	-4,8
SiF <sub>2</sub> (end)/(11a)	96,6/106,0	-9,5	-8,1

Ähnliche Untersuchungen an Dimeren liefern erstaunliche Ergebnisse. Diese sind in Abschnitt 2.4 zusammengefaßt.

## 2.4 Der Einfluß des O-Si-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Silicium

Analog zu der in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Vorgehensweise wurden bei den Dimeren **2a**, **2b** und **12** jeweils die beiden endständigen Chelatliganden durch Fluor-Atome ersetzt, die

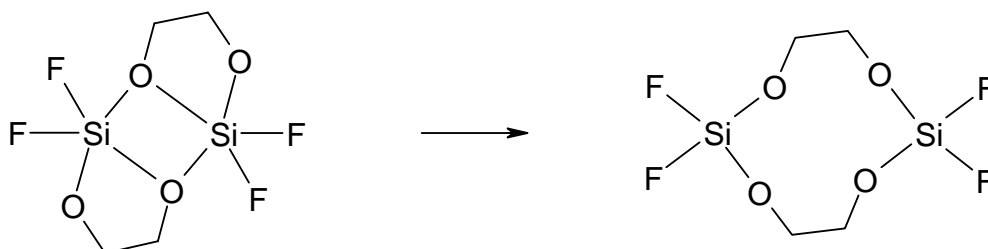


F-Si-F-Winkel auf dem jeweiligen Wert des O-Si-O-Winkel der entsprechenden Dimere **2a**, **2b** bzw. **12** festgehalten und die Restgeometrien optimiert. Anschließend wurden wiederum die Geometrien unter Freigabe des F-Si-F-Winkels erneut optimiert. Tabelle 2.27 faßt die Ergebnisse zusammen. Für die den Dimeren **12** und **2b** entsprechenden Dimere  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$  und  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  ergibt sich der erwartete Sachverhalt: Die Ringöffnung geht mit einem Energiegewinn einher, dieser entspricht in der Größenordnung etwa dem doppelten des für die jeweiligen Monomere beobachteten Energiegewinns (s. Abschnitt 2.3.3).

**Tabelle 2.27:** Relative Energien (ohne Nullpunktkorrektur) der Dimere  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  und  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$  vor und nach der Freigabe des F-Si-F-Winkels. Winkel in  $^\circ$ , Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Molekül/(Referenz)	Winkel (Start/Ende)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
$[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]/(\mathbf{2a})$	94,7/104,8	-44,7	-50,3
$[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]/(\mathbf{2b})^4$	97,3/104,8	-11,5	-10,9
$[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]/(\mathbf{12})$	96,9/106,8	-19,6	-19,7

Für das dem Dimer **2a** entsprechende Dimer  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  ergibt sich ein anderes Bild: Die Startgeometrie besitzt hier entsprechend **2a** fünffach koordiniertes Silicium. Neben der Aufweitung der F-Si-F-Winkel werden bei der Geometrieoptimierung unter Freigabe des F-Si-F-Winkels zwei Si-O-Bindungen gelöst, so daß die Fünffachkoordination der Silicium-Atome verloren geht:



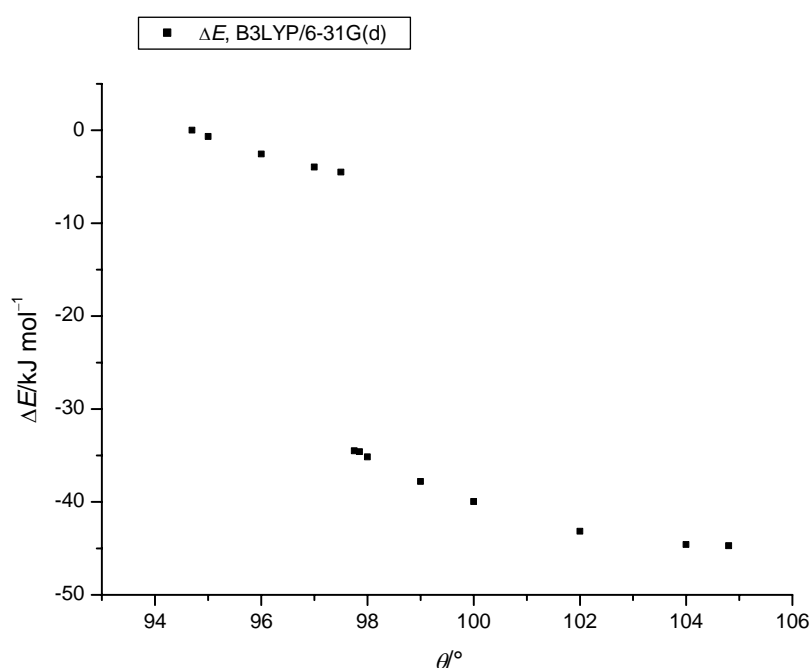
Der Energiegewinn ist hier, wahrscheinlich bedingt durch den Verlust der Fünffachkoordination, viel höher als der allein durch die Winkelaufweitung im zu **2b** analogen Dimer  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  erzielte.

Basierend auf diesem überraschenden Befund wurde das Verhalten der Dimere  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  und  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$  in Bezug auf die Abhängigkeit der Koordination der Silicium-Atome von den F-Si-F-Winkeln genauer untersucht.

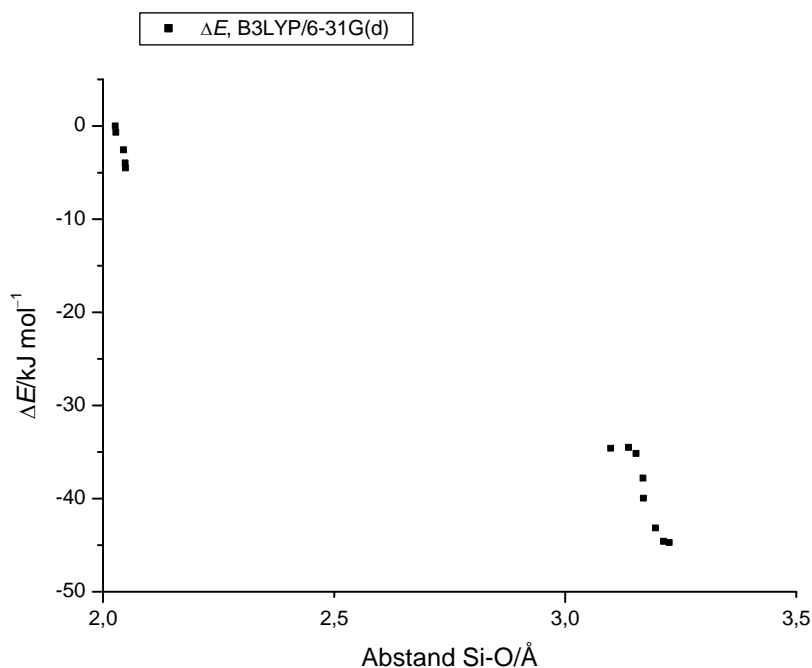
<sup>4</sup> Die Optimierung der beiden Dimere  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  der Referenzsysteme **2a** und **2b** führt nicht zur gleichen Endstruktur, sondern zu zwei minimal unterschiedlichen Geometrien (vgl. auch F-Si-F-Winkel in Tabelle 2.27 bzw. Anhang).

### 2.4.1 Abhängigkeit der Koordination der Silicium-Atome des Dimers $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ von den F-Si-F-Winkeln

Um das Lösen der Fünffachkoordination genauer zu untersuchen, wurden die F-Si-F-Winkel, beginnend bei einem Winkel von  $94,7^\circ$  (was dem O-Si-O-Winkel der endständigen Chelatliganden von **2a** entspricht, s. a. Abschnitt 2.4), schrittweise vergrößert und die Restgeometrien jeweils optimiert. Wie den graphischen Auftragungen in Abbildung 2.46 und Abbildung 2.47 zu entnehmen ist, werden die beiden Si-O-Bindungen bei einem Winkel größer  $97,5^\circ$  plötzlich gebrochen, was mit einem starken Energiesprung einhergeht. Vor und nach dem Bindungsbruch ändern sich Energie und Si-O-Abstände nur marginal.

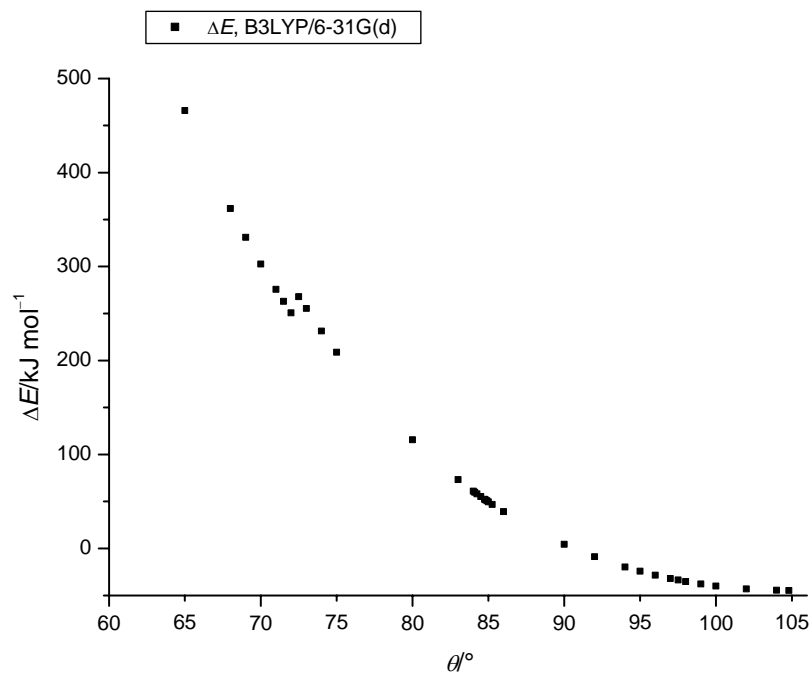


**Abbildung 2.46:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ , aufgetragen gegen den F-Si-F-Winkel  $\theta$ . Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $94,7^\circ$  (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **2a**) gewählt. Von diesem Wert ausgehend wurden die F-Si-F-Winkel schrittweise vergrößert.



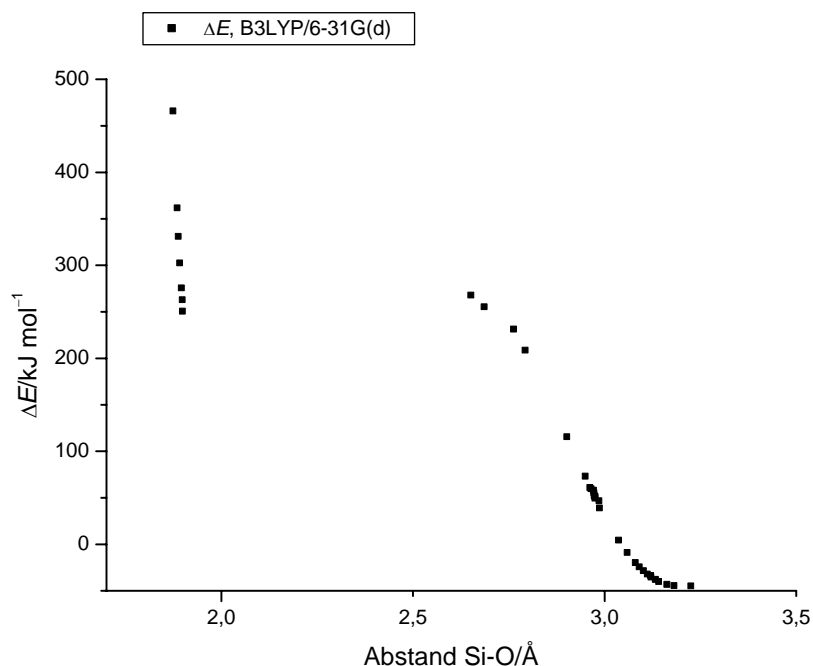
**Abbildung 2.47:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ , aufgetragen gegen die Si-O-Abstände. Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $94,70^\circ$  (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **2a**) gewählt.

Geht man von der vollständig relaxierten Struktur von  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  aus, die nur vierfach koordiniertes Silicium und einen F-Si-F-Winkel von  $104,8^\circ$  aufweist, und verkleinert den F-Si-F-Winkel schrittweise unter Optimierung der Restgeometrie, dann ergibt sich ein anderes Bild: Zunächst folgt die Potentialkurve der bereits berechneten, bei einem Winkel von  $97,5^\circ$  beobachtet man jedoch keine plötzliche Änderung der Koordination am Silicium (wie bei der schrittweisen Vergrößerung des Winkels ausgehend vom Dimer mit fünffach koordiniertem Silicium (s. Abbildung 2.46)). Statt dessen geht das Molekül erst bei einem Winkel von  $72,0^\circ$  in eine Struktur mit Fünffachkoordination über. Dieser Winkel ist bereits so ungünstig, daß das „Umklappen“ zur Fünffachkoordination nicht unter einem starken, plötzlichen Anstieg, sondern sogar unter einer Energieabsenkung von ca.  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  erfolgt. Abbildung 2.48 verdeutlicht den Verlauf der Optimierung:



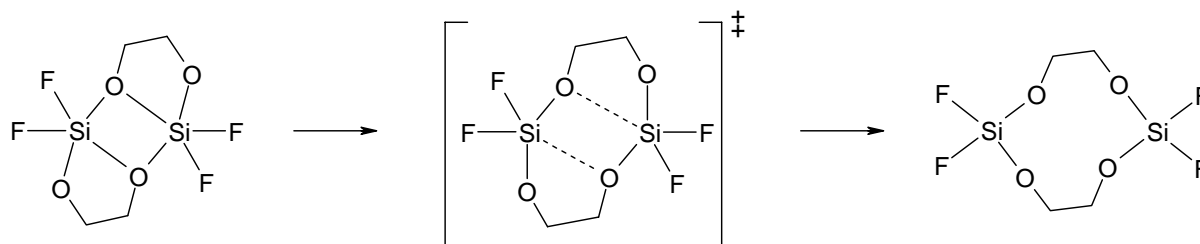
**Abbildung 2.48:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$ , aufgetragen gegen den F-Si-F-Winkel  $\theta$ . Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $94,7^\circ$  (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **2a**) gewählt. Bei dieser Optimierungsreihe war der Ausgangspunkt das Dimer mit einem F-Si-F-Winkel von  $104,8^\circ$ , der Winkel wurde schrittweise verkleinert.

Bei der Auftragung der relativen Energien gegen die Si-O-Abstände beobachtet man wiederum einen plötzlichen Sprung beim Übergang zur Fünffachkoordination am Silicium.



**Abbildung 2.49:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$ , aufgetragen gegen die Si-O-Abstände. Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $94,7^\circ$  (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **2a**) gewählt. Bei dieser Optimierungsreihe war der Ausgangspunkt das Dimer mit einem F-Si-F-Winkel von  $104,8^\circ$ , der Winkel wurde schrittweise verkleinert.

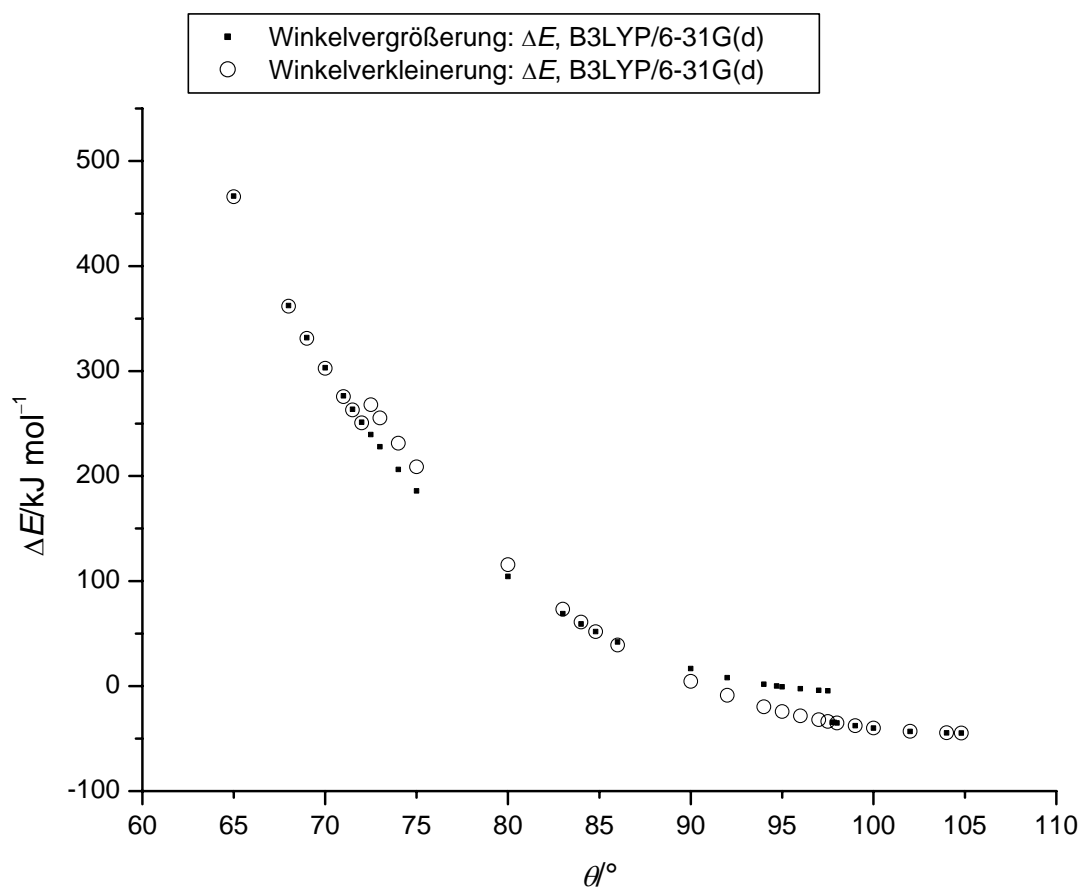
Es existieren also zwei Potentialkurven: Bis zu einem F-Si-F-Winkel von  $72,0^\circ$  existiert nur eine am Silicium fünffach koordinierte Form des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$ . Bei F-Si-F-Winkeln größer als  $97,5^\circ$  tritt nur eine am Silicium vierfach koordinierte Form des Dimers auf. In dem Bereich von  $72,5^\circ$ – $97,5^\circ$  existieren jeweils zwei Formen: ein Dimer mit vierfach und ein Dimer mit fünffach koordiniertem Silicium. Zwischen den Punkten mit gleichem F-Si-F-Winkel und unterschiedlicher Koordination am Silicium existieren jeweils Übergangszustände für den Übergang Vierfachkoordination/Fünffachkoordination bei konstantem F-Si-F-Winkel:



**Abbildung 2.50:** Reaktionsschema für die Umlagerung zwischen fünffach- und vierfach koordiniertem Dimer.

Abbildung 2.51 zeigt beide Potentialkurven in einem Bereich von  $65^{\circ}$ – $104,8^{\circ}$ . Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich die beiden Potentialkurven in einem Punkt schneiden: Bei einem F-Si-F-Winkel von  $84,8^{\circ}$  besitzen die am Silicium vierfach und fünffach koordinierten Formen des Dimers die gleiche Energie.

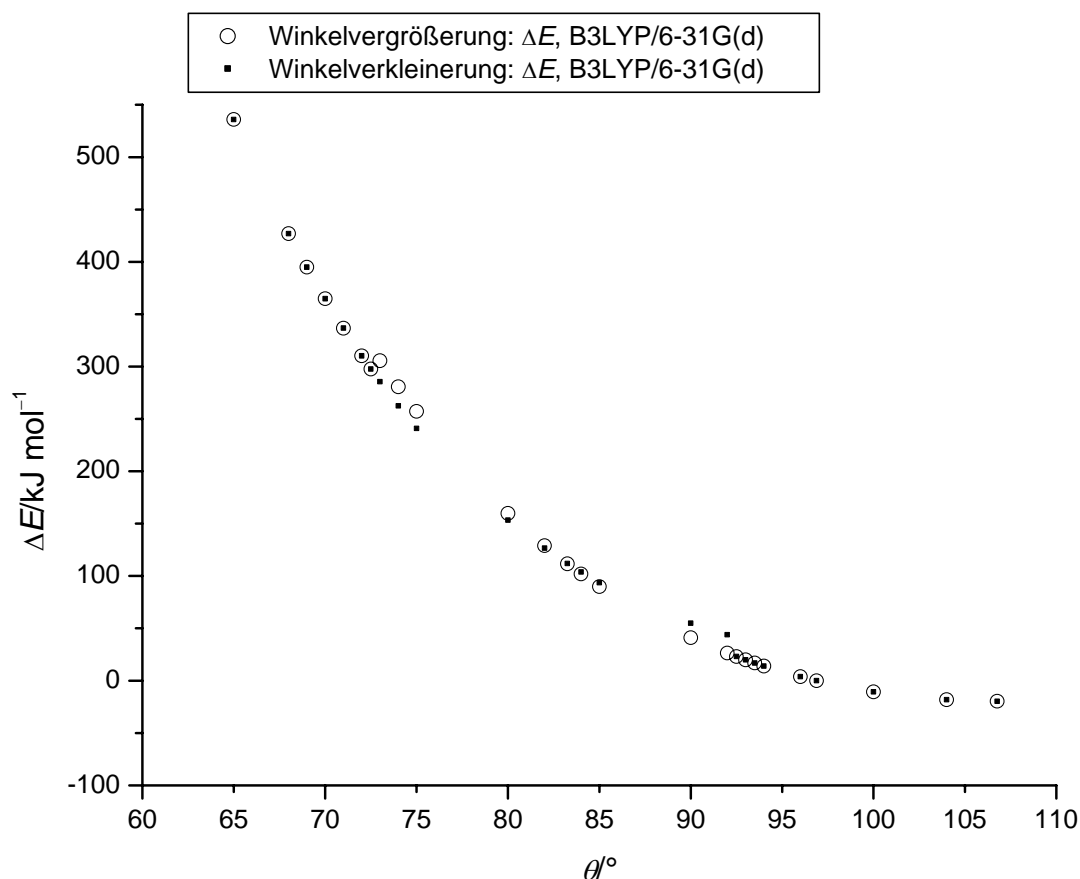
Im Bereich der F-Si-F-Winkel zwischen  $72,5^{\circ}$  und  $84,8^{\circ}$  ist das Dimer mit fünffach koordiniertem Silicium energetisch günstiger, im Bereich zwischen  $84,8$  und  $97,5^{\circ}$  das Dimer mit vierfach koordiniertem Silicium. Die Energiedifferenz zwischen vierfach- und fünffach koordinierter Form beträgt bei einem Winkel von  $72,5^{\circ}$  etwa  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  und nimmt bis zu einem Winkel von  $84,8^{\circ}$  auf  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab. Zwischen  $84,8^{\circ}$  bis  $97,5^{\circ}$  nimmt die Energiedifferenz der beiden Formen wieder von 0 auf  $\approx 29 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu.



**Abbildung 2.51:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$ , aufgetragen gegen den F-Si-F-Winkel  $\theta$ . Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $94,7^{\circ}$  gewählt (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **2a**). Dargestellt sind zwei Potentialkurven: Bei der ersten Optimierungsreihe (schwarz, Quadrate) war ein Dimer mit Silicium in Fünffachkoordination der Ausgangspunkt, der F-Si-F-Winkel wurde dabei schrittweise vergrößert. Bei der zweiten Reihe (weiß, Kreise) war der Ausgangspunkt das vollständig relaxierte Dimer mit einem F-Si-F-Winkel von  $104,8^{\circ}$ , der Winkel wurde schrittweise verkleinert.

## 2.4.2 Abhängigkeit der Koordination der Silicium-Atome des Dimers $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$ von den F-Si-F Winkeln

Die in Abschnitt 2.4.1 durchgeführten Untersuchungen wurden analog auch für das Dimer  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$  durchgeführt. Die Optimierungsreihe zeigt, daß bei kleinen F-Si-F-Winkeln auch für dieses Dimer eine fünffach koordinierte Form existiert. Es wurden ebenfalls zwei Optimierungsreihen durchgeführt: Zum einen die schrittweise Verkleinerung des Winkels, ausgehend von der vollständig relaxierten, an den Silicium-Atomen vierfach koordinierten Struktur und zum anderen eine schrittweise Vergrößerung des Winkels, ausgehend vom am Silicium fünffach koordinierten Dimer bei einem F-Si-F-Winkel von  $65^\circ$ . Qualitativ ergibt sich der gleiche Verlauf der beiden Potentialkurven wie für das Dimer  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  (s. Abbildung 2.52). Bei Winkeln größer als  $92^\circ$  ist nur eine vierfach koordinierte Form des Dimers, für Winkel kleiner als  $73^\circ$  ist nur eine fünffach koordinierte Form vorhanden. Im Bereich zwischen  $73^\circ$  und  $92^\circ$  existieren jeweils vier- und fünffach koordinierte Form. Beide Kurven schneiden sich wiederum in einem Punkt, bei  $83,3^\circ$ . Während der Punkt, bis zu dem nur ein fünffach koordiniertes Dimer existiert ( $73^\circ$ ) fast exakt mit dem entsprechenden Punkt für das Ethylenglykol-Dimer ( $72,5^\circ$ ) übereinstimmt, tritt für das Ethendiol-Dimer schon bei Winkeln größer als  $92^\circ$  kein fünffachkoordiniertes Dimer mehr auf. Für das Ethylenglykol-Dimer existieren im Vergleich dazu fünffach koordinierte Dimere bis zu einem Winkel von  $97,5^\circ$ . Bei einem F-Si-F-Winkel von  $73^\circ$ , dem ersten Auftreten von lokalen Minima für vier- und fünffach koordiniertes Dimer, ist die vierfach koordinierte Form um  $20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als die fünffach koordinierte Form. Bis zu dem Winkel von  $83,3^\circ$ , an dem beide Formen die gleiche Energie haben, nimmt die Energiedifferenz auf null ab. Bis zu einem Winkel von  $92,0^\circ$ , dem letzten Winkel bei dem Vier- und Fünffachkoordination nebeneinander auftreten, steigt die Energiedifferenz wieder auf  $17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  an, in diesem Bereich ist das Dimer mit vierfach koordiniertem Silicium energetisch günstiger. Die Energieunterschiede der Dimere mit Vierfach- bzw. Fünffachkoordination am Silicium sind hier also um ca.  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als die in Abschnitt 2.4.1 für das System mit Ethylenglykol beschriebenen. Abbildung 2.52 zeigt wiederum beide Potentialkurven im Bereich von  $65^\circ$ – $106,8^\circ$ .



**Abbildung 2.52:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$ , aufgetragen gegen den F-Si-F-Winkel  $\theta$ . Als Nullpunkt wurde die Energie des Dimers mit einem F-Si-F-Winkel von  $96,9^\circ$  gewählt (dies entspricht dem O-Si-O-Winkel des Dimers **11a**). Dargestellt sind zwei Potentialkurven: Bei der ersten Optimierungsreihe (schwarz, Quadrate) war ein Dimer mit Silicium in Fünffachkoordination der Ausgangspunkt, der F-Si-F-Winkel wurde dabei schrittweise vergrößert. Bei der zweiten Reihe (weiß, Kreise) war der Ausgangspunkt das vollständig relaxierte Dimer mit einem F-Si-F-Winkel von  $106,8^\circ$ , der Winkel wurde schrittweise verkleinert.

## 2.5 Dimerisierung spirocyclischer Germaniumsäureester

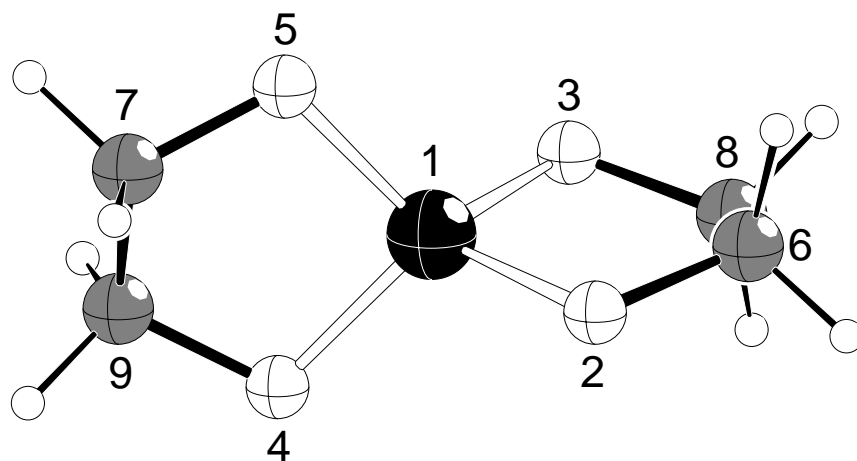
Basierend auf den in den Abschnitten 2.2 und 2.3 der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnissen sollten Untersuchungen an analogen Estern der Germaniumsäure mit 1,2-Diolen und deren Dimeren durchgeführt werden, um Vergleiche zu den Siliciumverbindungen ziehen und evtl. Trends erarbeiten zu können.



## 2.5.1 Ethylenglykol als Ligand: Ein Modellsystem für einfache 1,2-Diolatoliganden

### 2.5.1.1 Das Monomer $\text{Ge}(\text{EthgH-}_2)_2$

Analog zu **1** wurde das entsprechende Monomer  $\text{Ge}(\text{EthgH-}_2)_2$  (**22**, Abbildung 2.53) berechnet. Das Molekül besitzt die gleichen Symmetrieelemente wie **1** und damit ebenfalls die Punktgruppe  $D_2$ . Auffälligster Unterschied zu **1** sind die längeren Zentralatom-Sauerstoff-Bindungen, diese betragen hier  $1,798 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $1,657 \text{ \AA}$  in **1**. Die endocyclischen O-Ge-O-Winkel sind mit  $94,5^\circ$  etwas kleiner als die in **1**, die exocyclischen O-Ge-O-Winkel sind mit  $113,9^\circ$  (2-1-4) und  $121,1^\circ$  (2-1-5) jedoch fast identisch mit den Winkeln von  $\text{Si}(\text{EthgH-}_2)_2$ . Die O-C-C-O-Torsionswinkel betragen  $38,4^\circ$  und sind somit etwas größer als in **1**.



**Abbildung 2.53:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **22** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

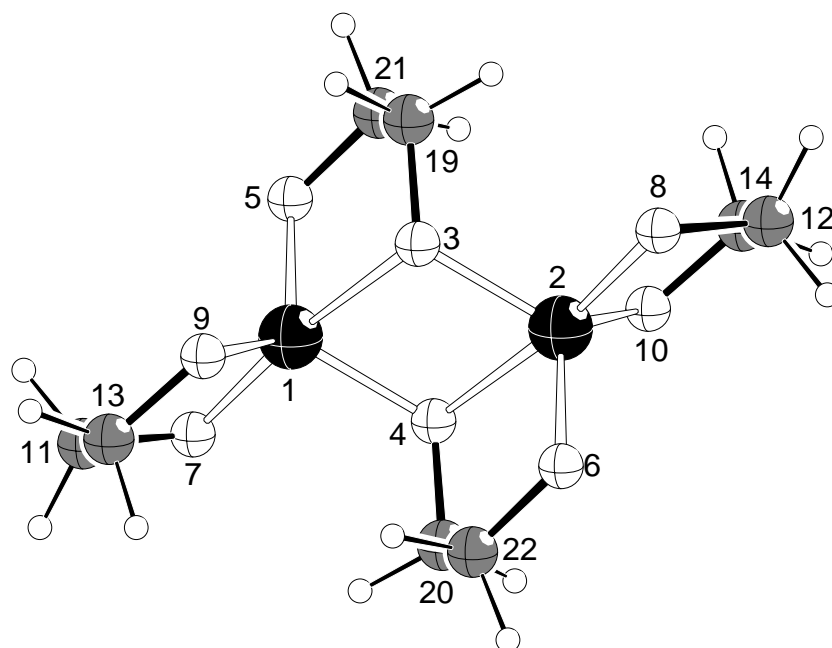
In Tabelle 2.28 sind Bindungsordnungen für die Ge-O-Bindungen und Partialladungen für Germanium- und Sauerstoff-Atome des Monomers **22** angegeben.

**Tabelle 2.28:** NBO-Bindungsordnungen der Ge-O-Bindung und NPA-Partiallungen der Germanium- und Sauerstoff-Atome in **22** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung/Atom	Bindungsordnungen/Partialladungen (NBO/NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>Bindungsordnung:</b>			
Ge-O	0,40	0,37	0,38
<b>Partialladungen:</b>			
Ge	2,26	2,38	2,38
O	-0,87	-0,88	-0,88

### 2.5.1.2 Das Dimer [{Ge(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}

Wie schon das Monomer Ge(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**22**, s. Abschnitt 2.5.1.1) entspricht auch das Dimer [{Ge(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} (**23**, Abbildung 2.54) strukturell fast vollständig seinem Silicium-Analogon **2a** (s. Abschnitt 2.2.1.2). Zwei der Ethandiolatmoleküle fungieren wieder als verbrückende Liganden, die beiden Germanium-Atome befinden sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung. Der Grad der Verzerrung weicht kaum von dem in **2a** ab, die Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate beträgt 15,4 %<sup>[70]</sup>.



**Abbildung 2.54:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **23** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Der größte Unterschied sind auch hier die längeren Metall-Sauerstoff-Bindungen. Die kurzen Ge-O-Abstände des charakteristischen Ge-O-Ge-O-Vierecks bzw. Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrings sind mit 1,880 Å analog zum Monomer **22** um etwa 0,15 Å länger als in der entsprechenden Siliciumverbindung (**2a**) (1,735 Å, s. Abschnitt 2.2.1.2). Die beiden längeren Kanten des Vierecks sind mit 2,176 Å um etwa den gleichen Betrag gegenüber **2a** (2,024 Å) verlängert. Tabelle 2.29 zeigt einige Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **23**. Neben den bereits erwähnten, längeren Zentralatom-Sauerstoff-Abständen fallen als Unterschied zu **2a** lediglich die um ca. 6–7° größeren O-C-C-O-Torsionswinkel auf.

Im Gegensatz zur Siliciumverbindung **2a** existiert von Dimer **23** kein lokales Minimum bzw. isomeres Dimer mit vierfach koordiniertem Germanium, entsprechend der Siliciumverbindung **2b**.

**Tabelle 2.29:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel und Torsionswinkel von **23** (Bindungswinkel, die weniger als 5° von der Idealgeometrie (trigonale Bipyramide) abweichen, sind nicht angegeben). Abstände in Å, Winkel in °.

Bindung	Abstand	Bindungswinkel	Winkel	Torsionswinkel	Winkel
1-5	1,796	4-1-5	112,4	7-11-13-9	37,9
1-7	1,825	3-1-7	172,1	3-19-21-5	43,2
1-9	1,816	3-1-4	75,6		
1-4	1,880	3-1-5	82,6		
1-3	2,176	7-1-4	98,8		
		7-1-5	104,9		

Die Bindungsverhältnisse des Dimers **23** wurden mit einer NBO-Analyse untersucht, in Tabelle 2.30 und Tabelle 2.31 finden sich die Bindungsordnungen und Partialladungen. Eine AIM-Analyse war hier wegen der Verwendung von Pseudopotentialen für die Germanium-Atome nicht möglich<sup>[91]</sup>.

**Tabelle 2.30:** NBO-Bindungsordnungen der Ge-O-Bindungen in **23** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

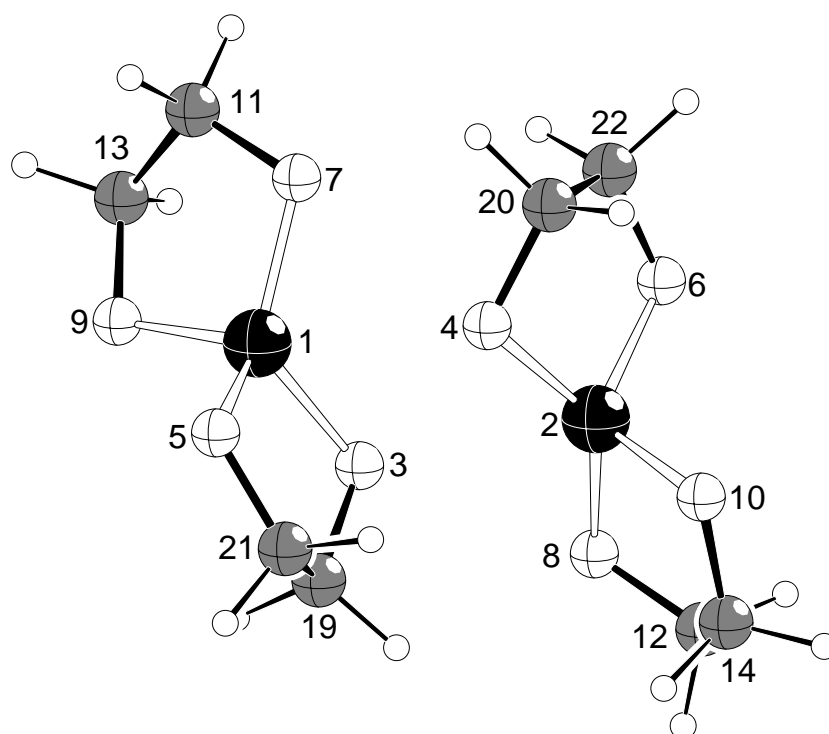
Bindung	Bindungsordnungen (NBO)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-3/2-4	0,13	0,13	0,11
1-4/2-3	0,26	0,25	0,25
1-5/2-6	0,39	0,37	0,36
1-7/2-8	0,36	0,34	0,33
1-9/2-10	0,38	0,36	0,35

**Tabelle 2.31:** NPA-Partialladungen der Germanium- und Sauerstoff-Atome von **23** auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Atom	Partialladungen (NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Ge1/2	2,32	2,41	2,40
O3/4	-0,91	-0,91	-0,91
O5/6	-0,88	-0,88	-0,88
O7/8	-0,89	-0,89	-0,89
O9/10	-0,89	-0,89	-0,88

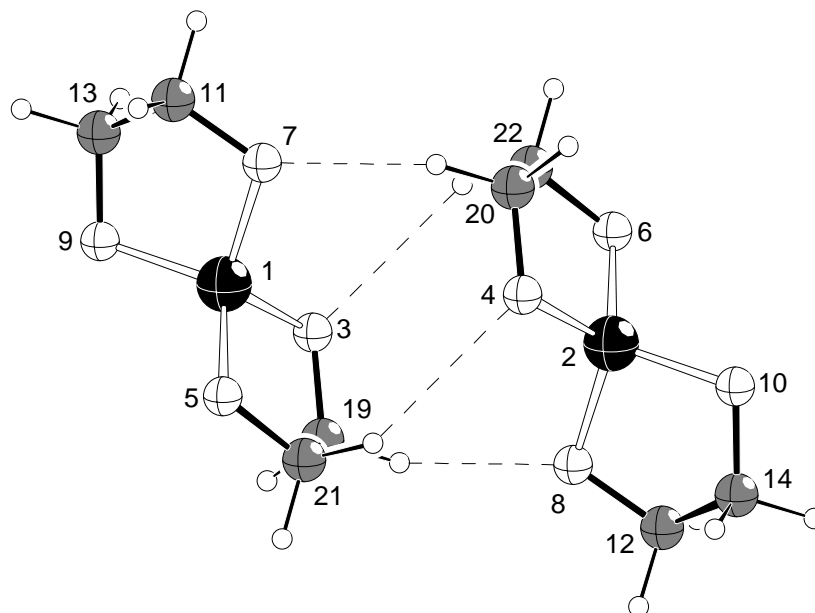
### 2.5.1.3 Der Übergangszustand $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^{\ddagger}$

Im Gegensatz zu Monomer (**22**) und Dimer (**23**) unterscheidet sich die Geometrie des Übergangszustandes  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^{\ddagger}$  (**24**, Abbildung 2.55) deutlich von der entsprechenden Siliciumverbindung **3a** und von den anderen zuvor bereits vorgestellten Übergangszuständen.

**Abbildung 2.55:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **24** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Man beobachtet zwar auch zwei unterschiedlich lange Zentralatom-Sauerstoff-Abstände der beiden im Verlauf der Dimerisierung gebildeten Bindungen, die Ge-O-Abstände in **24** sind aber mit 2,645 Å (2-3) und 2,652 Å (1-4) annähernd gleich lang und unterscheiden sich somit deutlich geringfügiger als die entsprechenden Abstände in **3a**. Des Weiteren sind beide Abstände merklich länger als die entsprechenden Abstände des Übergangszustands **3a**. Trotz der ähnlich langen Ge-O-Abstände weist auch **24** eine deutliche Abweichung von der  $C_i$ -Symmetrie des Dimers **23** auf: Die beiden Monomere sind gegeneinander verdreht, es ergibt sich ein Ge-O-Ge-O-Torsionswinkel (1-3-2-4) von  $15,4^\circ$ . Da die Ge-O-Abstände der zu bildenden Bindungen relativ lang und fast gleich sind, tritt hier nicht, wie in den bereits beschriebenen Übergangszuständen, an einem Zentralatom tetraedrische und am anderen verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf. Stattdessen findet man an beiden eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Insgesamt betrachtet ist die Abweichung der Struktur von **24** von idealer  $C_i$ -Symmetrie wesentlich geringer als in **3a**; zusammen mit den oben diskutierten Strukturparametern kann daher festgestellt werden, daß **24** im Vergleich zu **3a** eine deutlich Edukt-ähnlichere Struktur aufweist.

Auch für dieses System wurde der IRC in beiden Richtungen berechnet. Analog zu den bereits vorgestellten Dimerisierungen verläuft auch die Dimerisierung von **22** ohne Zwischenstufen, der Mechanismus kann demnach gemäß Abbildung 2.7 (Abschnitt 2.2.1.3) beschrieben werden.



**Abbildung 2.56:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **25** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Abbildung 2.56 zeigt den Edukt-Komplex **25**. Analog zum Edukt-Komplex **4** treten hier ebenfalls C-H...O-Wechselwirkungen als strukturbestimmendes Element auf. Die O...H-Abstände betragen zwischen 2,460 Å und 2,815 Å und sind damit im Mittel kürzer als die in

4. Auffallend ist, daß die beiden Monomere in **25** dennoch nicht, wie in **4**, senkrecht zueinander angeordnet sind. Auch für diesen Komplex müßte der Einfluß von Polarisationsfunktionen für die Wasserstoff-Atome auf die Geometrie genauer untersucht werden (s. Abschnitt 2.2.1.3).

**Tabelle 2.32:** Relative Energien der Dimerisierung von **22**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

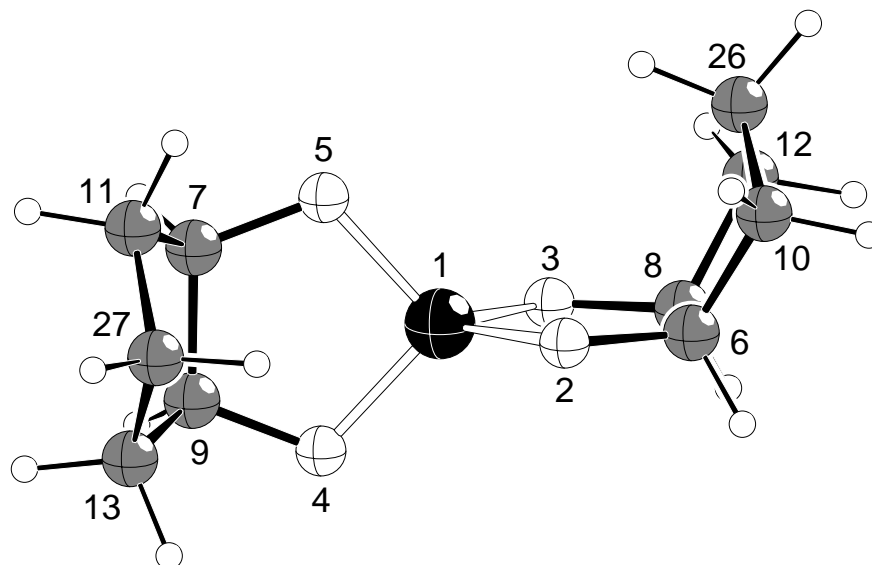
Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>22</b>	0,0	0,0	0,0
<b>25</b>	-21,8 / -5,1 (16,7)	-16,9 / -4,1 (12,8)	-5,5 / -3,9 (1,6)
<b>24</b>	3,1 / 37,1 (34,0)	24,7 / 42,4 (17,7)	39,3 / 42,4 (3,1)
<b>23</b>	-75,8 / -24,5 (51,3)	-47,4 / -25,5 (21,9)	-32,7 / -28,5 (4,2)

In Tabelle 2.32 sind die auf verschiedenen Niveaus erhaltenen Energien der Dimerisierung von **22** aufgeführt. Die Dimerisierung von **22** ist demnach ein exothermer Vorgang, während die in Abschnitt 2.2.1.3 beschriebene Dimerisierung von **1** zum Dimer **2a** leicht endotherm ist. Die Aktivierungsbarriere zwischen Monomeren und Dimer ist um mehr als  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als im analogen Siliciumsystem.

## 2.5.2 *cis*-1,2-Cyclopentandiol als Ligand

### 2.5.2.1 Das Monomer $\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2$

Die Struktur des  $C_2$ -symmetrischen Monomers  $\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**26**, Abbildung 2.57) gleicht bis auf kleine Unterschiede der Siliciumverbindung  $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**5**, s. Abschnitt 2.2.2.1).



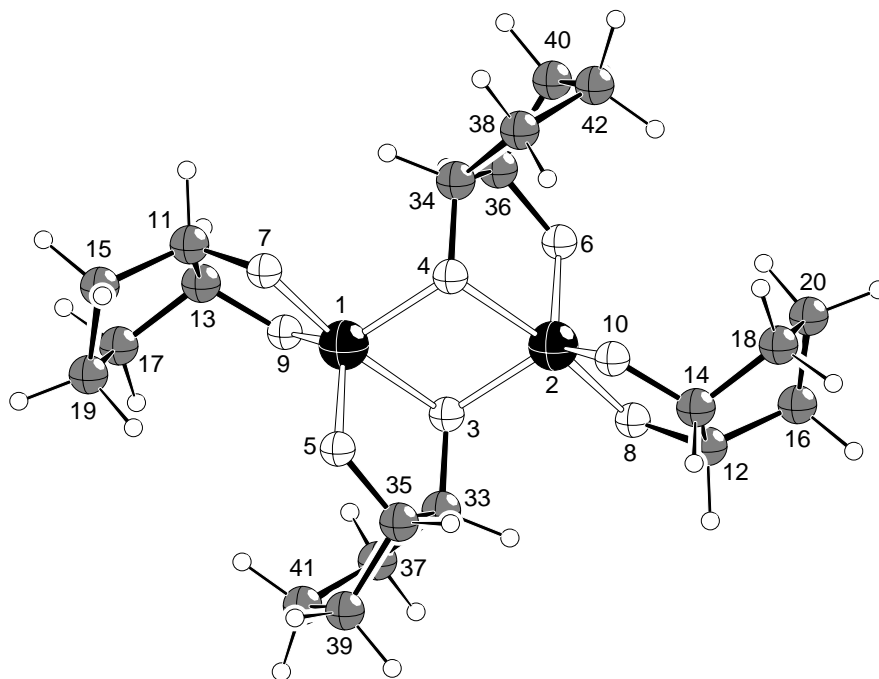
**Abbildung 2.57:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **26** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Wie schon bei **1** und **22** besteht der größte Unterschied in der Metall-Sauerstoff-Bindungslänge: Diese ist mit 1,788 Å gegenüber 1,651 Å in **5** um  $\approx 0,140$  Å länger. Die O-Ge-O-Winkel sind mit  $94,82^\circ$  (O-Ge-O<sub>endocycl.</sub>) und  $116,7^\circ$ ,  $117,1^\circ$  und  $118,1^\circ$  (O-Ge-O<sub>exocycl.</sub>) zwischen  $1^\circ$  und  $3^\circ$  größer als die entsprechenden Winkel in **5** und unterscheiden sich damit nur sehr wenig. Wie bei den Monomeren **5** und **8** ist der Ge-O-C-C-O-Chelat-Fünfring annähernd planar, mit einem Torsionswinkel O-C-C-O von lediglich  $0,1^\circ$ .

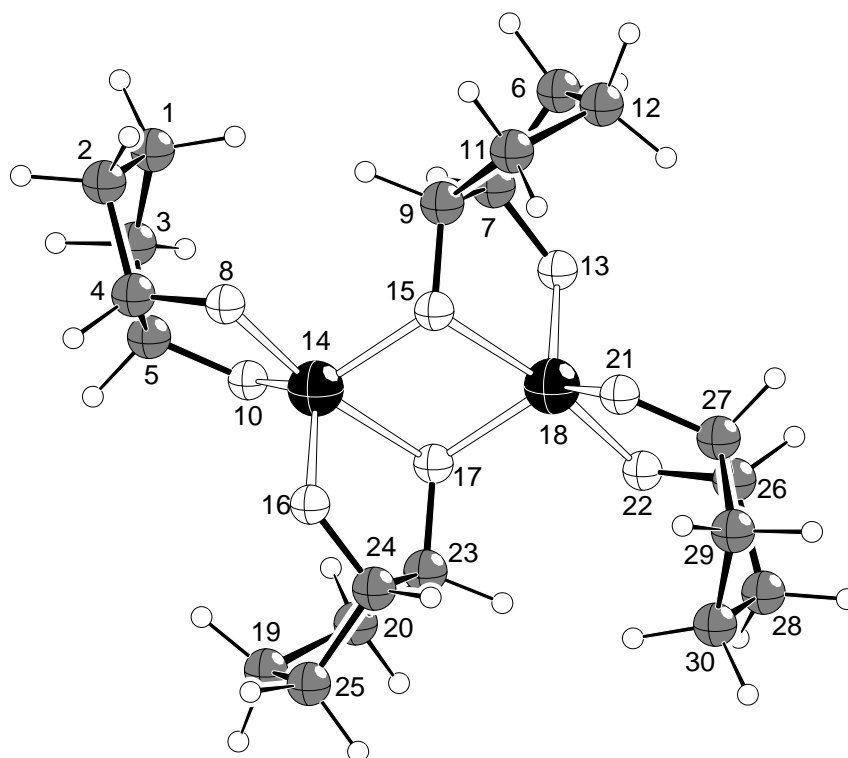
Auch von diesem Monomer sind, je nach Faltung der Cyclopentanringe, verschiedene Konformere denkbar, vgl. hierzu die Abschnitte 2.2.2.1 und 2.2.3.1

### 2.5.2.2 Die Dimere *syn*-[Ge(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und *anti*-[Ge(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Wie der in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebene Kieselsäureester **5**, kann auch der Germaniumsäureester **26** zwei C<sub>i</sub>-symmetrische Dimere *syn*-[Ge(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bzw. *anti*-[Ge(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**27a/b**, Abbildung 2.58 bzw. Abbildung 2.59) bilden, die sich in der Stellung der Cyclopentanringe unterscheiden (s. a. Abbildung 2.15, Abschnitt 2.2.2.2):



**Abbildung 2.58:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **27a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.59:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **27b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

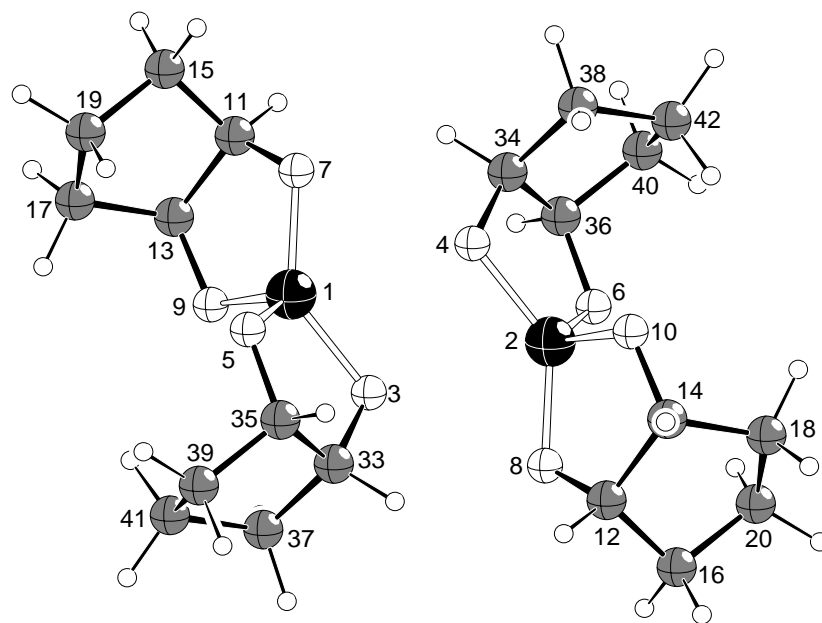


Beide Strukturen entsprechen strukturell fast genau ihren Silicium-Analoga (s. Abschnitt 2.2.2.2) und unterscheiden sich voneinander in ihrer Geometrie bis auf die Faltung der Cyclopentanringe praktisch nicht. Die Zentralatom-Sauerstoff-Abstände sind erwartungsgemäß und wie auch schon beim Dimer  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  (**23**) länger als bei den analogen Siliciumverbindungen. Die kurzen Ge-O-Abstände des Ge-O-Ge-O-Vierecks betragen 1,900 Å (**27a**, vgl. **6a**: 1,754 Å) und 1,901 Å (**27b**, vgl. **6b**: 1,751 Å), die langen Abstände 2,109 Å (**27a**, vgl. **6a**: 1,971 Å) bzw. 2,095 Å (**27b**, vgl. **6b**: 1,962 Å). Die kurzen Bindungen sind damit gegenüber den Siliciumverbindungen **6a/b** etwas stärker verlängert als die langen Ge-O-Bindungen.

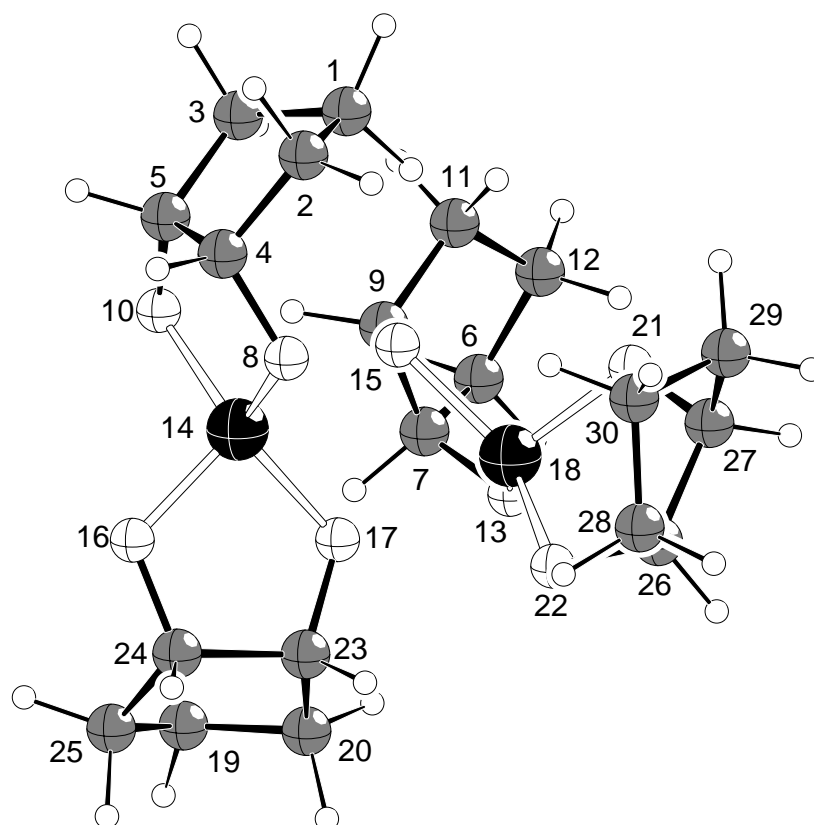
Wie bei den Dimeren **6a** und **6b** (Abschnitt 2.2.2.2) sind die Cyclopentanringe der endständigen, nichtverbrückenden Liganden anders gefaltet als die der verbrückenden Liganden: Wiederum liegen alle Cyclopentanringe in einer Briefumschlag-Konformation vor, bei den verbrückenden Liganden stellt allerdings ebenfalls nicht das C5 der Cyclopentanringe, sondern das C3 die weggeklappte Ecke dar (s. Abbildung 2.18, Abschnitt 2.2.2.2, Ringfaltungsparameter der Cyclopentanringe der verbrückenden Liganden nach *Cremer* und *Pople*<sup>[73]</sup>: **27a**:  $Q = 0,397$  Å,  $\varphi = 112,7^\circ$ , **27b**:  $Q = 0,395$  Å,  $\varphi = 109,1$ .

### 2.5.2.3 Die Übergangszustände $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ a und $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ b

Abbildung 2.60 und Abbildung 2.61 zeigen die beiden Übergangszustände  $[\{\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**28a/b**) der Dimerisierungen zweier Monomere **26** zu den Dimeren **27a** bzw. **27b**.



**Abbildung 2.60:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **28a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.61:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **28b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Während der Übergangszustand  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**24**) noch leicht unterschiedliche Ge-O-Abstände und eine leichte Verdrehung der beiden Monomereinheiten gegeneinander aufweist (s. Abschnitt 2.5.1.3), besitzt der Übergangszustand **28a** exakte  $C_i$ -Symmetrie. **28a** ist somit bzgl. der Dimerisierung zweier Monomere der einzige in dieser Arbeit vorgestellte Übergangszustand, der tatsächlich  $C_i$ -symmetrisch ist. Die Ge-O-Abstände 1-4 bzw. 2-3 betragen 2,750 Å und sind damit um ca. 0,1 Å länger als die Ge-O-Abstände von **24** und um 0,810 Å bzw. 0,296 Å länger als die entsprechenden Si-O-Abstände der analogen Siliciumverbindung **7a**.

Für den Übergangszustand **28b** beobachtet man, wie auch bei dem Übergangszustand **7b**, eine starke Verdrehung der beiden Monomereinheiten gegeneinander, der Ge-O-Ge-O-Torsionswinkel 14-17-18-15 beträgt  $-27,9^\circ$ . Grund hierfür sind vermutlich erneut sterische Effekte (s. Abschnitt 3.2.2.2). Die Ge-O-Abstände 14-15 und 18-17 haben eine Länge von 2,446 Å bzw. 2,282 Å. Diese Abstände sind deutlich kürzer als die entsprechenden Ge-O-Abstände von **28a**.

Die Koordination der Germanium-Atome beider Übergangszustände kann als stark verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Es ist zwar bereits eine deutliche Aufweitung eines O-Ge-O-Winkels jeder Monomereinheit zu erkennen, von der annähernd trigonal-bipyramidalen

Koordination der Dimere sind die Germanium-Atome der beiden Übergangszustände allerdings noch weit entfernt.

Tabelle 2.33 zeigt die relativen Energien der Dimerisierung von **26**. In Übereinstimmung mit den Energien der Dimerisierung von **22** beobachtet man auch hier im Vergleich zu den analogen Siliciumsystemen wesentlich niedrigere Aktivierungsenergien sowie in allen Fällen exotherme Dimerisierungsenergien. Bemerkenswert ist das Auftreten einer negativen Barriere für den Übergangszustand **28b**, wenn man die unkorrigierten B3LYP/6-31G(d)-Energien betrachtet. Sowohl die BSSE-korrigierte Energie, als auch korrigierte und unkorrigierte Energien auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau zeigen ein korrektes Verhalten in dieser Beziehung.

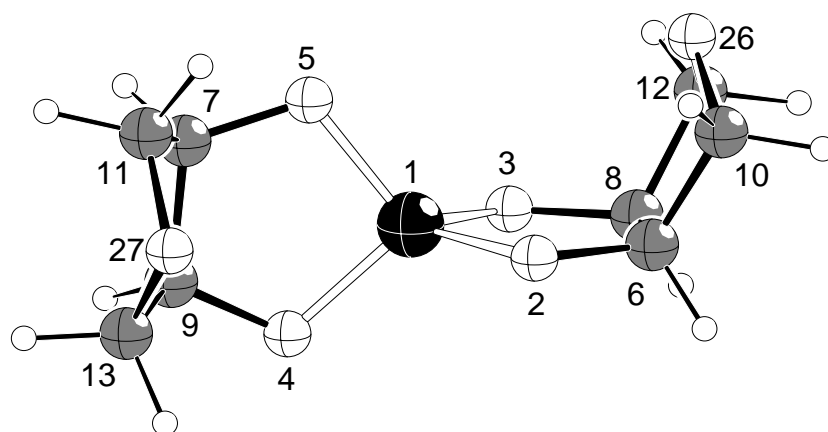
**Tabelle 2.33:** Relative Energien der Dimerisierung von **26**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>26</b>	0,0	0,0
<b>28a</b>	13,2 / 42,2 (29,0)	37,0 / 51,3 (14,3)
<b>27a</b>	-61,3 / -14,9 (46,4)	-29,5 / -9,8 (19,7)
<b>28b</b>	-4,9 / 37,3 (42,2)	24,5 / 44,9 (20,4)
<b>27b</b>	-56,2 / -8,2 (48,0)	-24,2 / -6,1 (18,1)

## 2.5.3 Anhydroerythritol als Ligand

### 2.5.3.1 Das Monomer $\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2$

Genau wie im Falle des Monomeren  $\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**26**, Abschnitt 2.5.2.1) unterscheidet sich das Monomer  $\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2$  (**29**, Abbildung 2.62), abgesehen von den Zentralatom-Sauerstoff-Bindungslängen, nur unwesentlich von seinem Silicium-Analogon (**8**, Abschnitt 2.2.3.1). Die Längen der Ge-O-Bindungen betragen 1,790 Å und 1,791 Å, sie sind also wie bereits bei den oben vorgestellten Germanium Mono- und Dimeren um den gleichen Größenbereich länger als die der Siliciumverbindung (**8**, Si-O-Bindungslängen: 1,652 Å und 1,653 Å). Im Gegensatz zu den Monomeren  $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**5**),  $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$  (**8**) und  $\text{Ge}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**26**) tritt bei **29** eine sehr schwache Faltung der Ge-O-C-C-O-Chelat-Fünfringe auf. Eine Analyse der Ringfaltungsparameter war jedoch aufgrund der zu geringen Faltung nicht möglich.

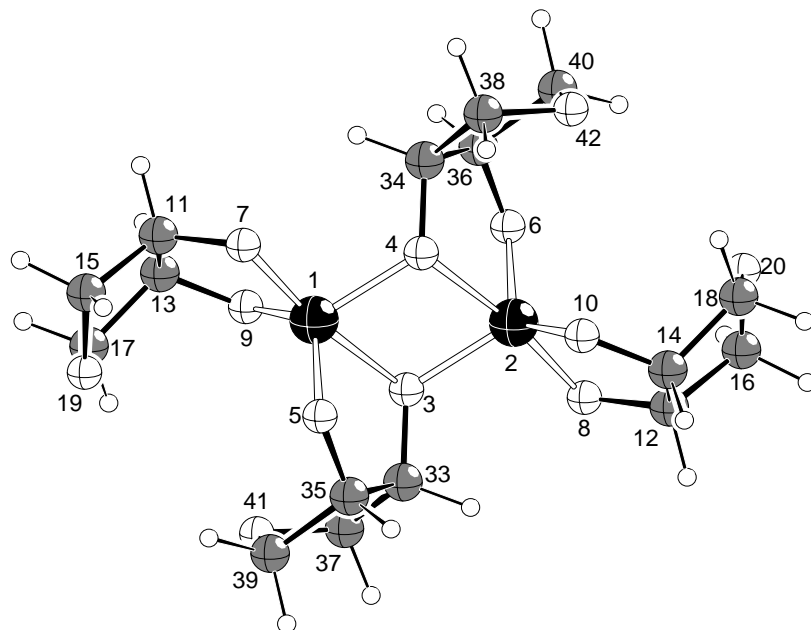


**Abbildung 2.62:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **29** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

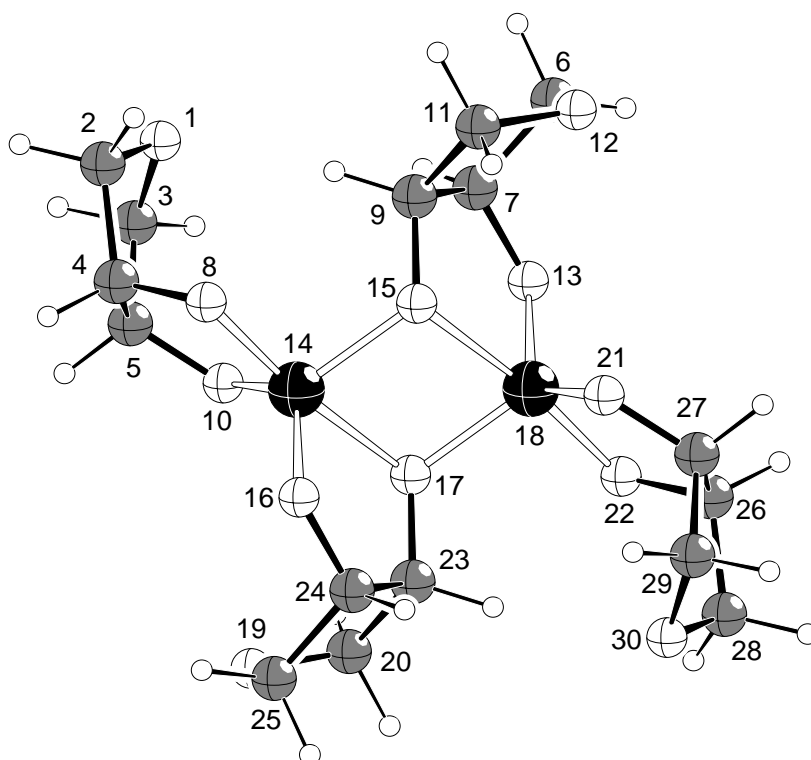
Für eine Diskussion anderer möglicher Konformere von **29** s. Abschnitte 2.2.2.1 und 2.2.3.1.

### 2.5.3.2 Die Dimere *syn*-[ $\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$ ] und *anti*-[ $\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$ ]

Auch das Monomer **29** kann gemäß Abbildung 2.22 (Abschnitt 2.2.3.2) zwei inversionssymmetrische Dimere bilden. Die beiden Dimere *syn*-[ $\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$ ] (**30a**, Abbildung 2.63) und *anti*-[ $\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2$ ] (**30b**, Abbildung 2.64) weisen erwartungsgemäß analoge Strukturen zu den Siliciumverbindungen **9a** und **9b** auf. Sowohl **30a** als auch **30b** besitzen ebenfalls  $C_i$ -Symmetrie, die Ge-O-Abstände der  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ -Vierringe betragen 1,901 Å und 2,095 Å (**30a**) bzw. 1,909 Å und 2,082 Å (**30b**) und sind somit fast identisch mit denen in **27a** und **27b** (s. Abschnitt 2.5.2.2). Die restlichen Ge-O-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in **27a/b**, auch die O-Ge-O-Winkel zeigen keine nennenswerten Abweichungen zu denen in **27a/b** oder den Siliciumverbindungen **9a/b**.



**Abbildung 2.63:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **30a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



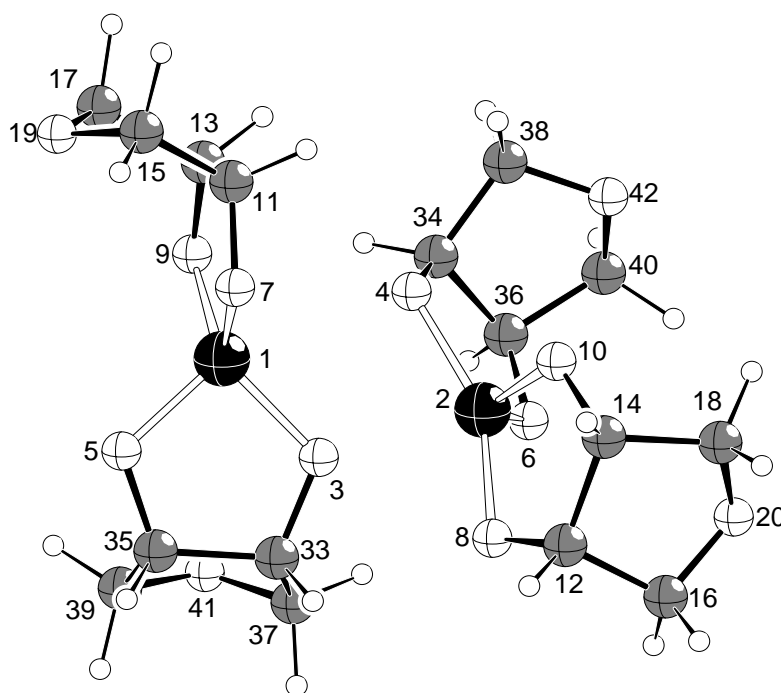
**Abbildung 2.64:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **30b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Faltung der Oxolan-Fünfringe entspricht der schon bei **9a** und **9b** beobachteten: Alle Oxolanringe liegen in der Briefumschlag-Konformation vor, im Gegensatz zu den Dimeren

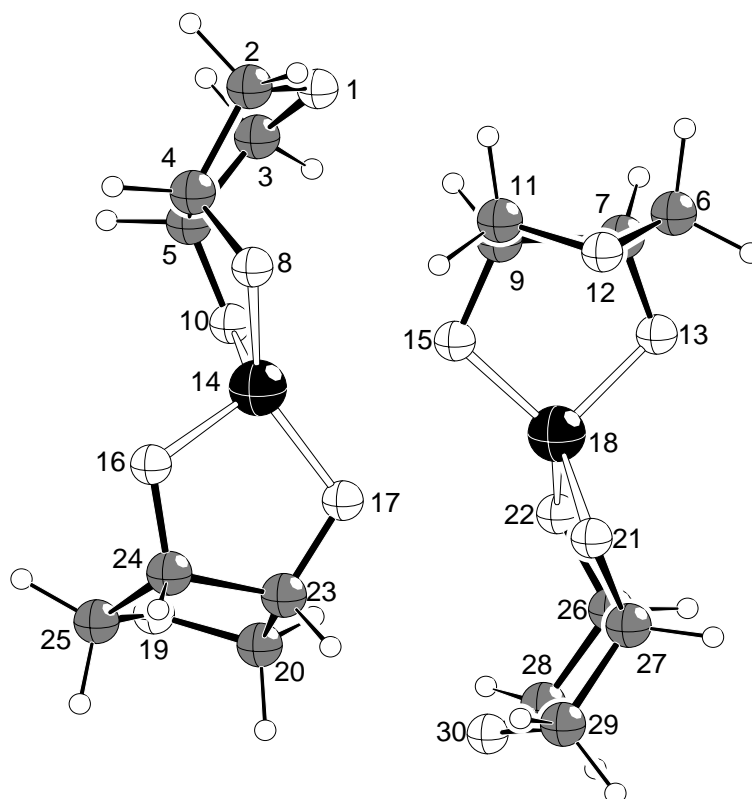
**6a** und **6b** bzw. **27a** und **27b** (Abschnitt 2.2.2.2 bzw. 2.5.2.2) ist in jedem Fall die gleiche Ecke, nämlich das Ringsauerstoff-Atom, weggeklappt.

### 2.5.3.3 Zwei Übergangszustände $[\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$

Wie in den oben beschriebenen Fällen der Systeme Germanium-Glykol und Germanium-Cyclopentandiol sind auch die beiden Übergangszustände  $[\{\text{Ge}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**31a**, s. Abbildung 2.65, und **31b**, s. Abbildung 2.66) deutlich Edukt-ähnlicher als ihre Silicium-Analoga **10a** und **10b** (s. Abbildung 2.25 bzw. Abbildung 2.26).



**Abbildung 2.65:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **31a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).



**Abbildung 2.66:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **31b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Die Germanium-Atome 1 (**31a**) bzw. 18 (**31b**) befinden sich in einer vergleichsweise gering verzerrten, tetraedrischen Umgebung (Ausgewählte O-Ge-O-Winkel: **31a**: 7-1-3: 116,7°; 7-1-5: 115,1°; 3-1-5: 90,5°; 7-1-9: 96,4°, **31b**: 15-18-21: 120,6°; 15-18-22: 125,8°; 13-18-15: 92,5°; 21-18-22: 94,6°). Die Germanium-Atome 2 (**31a**) bzw. 14 (**31b**) sind stärker verzerrt tetraedrisch koordiniert, eine deutlich erkennbare, leicht verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination wie bei den Siliciumverbindungen **10a** und **10b** liegt jedoch nicht vor (Ausgewählte O-Ge-O-Winkel: **31a**: 4-2-8: 153,5°; 4-2-10: 96,9°; 4-2-6: 91,9°; 8-2-10: 90,9°, **31b**: 8-14-17: 138,8°; 8-14-16: 103,7°; 8-14-10: 93,3°; 16-14-17: 91,9°). Die Germanium-Sauerstoff-Abstände 1-4 und 2-3 (2,664 Å bzw. 2,231 Å) in **31a** sowie 14-15 und 18-17 (2,556 Å bzw. 2,832 Å) in **31b** sind wiederum deutlich länger als die entsprechenden Si-O Abstände in den Siliciumverbindungen **10a/b** (2,426 Å und 1,925 Å bzw. 2,232 Å und 2,778 Å, s. Abschnitt 2.2.3.3). Im Gegensatz zu **28a** ist der Übergangszustand **31a** nicht  $C_i$ -symmetrisch. Hier beobachtet man eine relativ starke Verdrehung der Monomerfragmente gegeneinander, der Torsionswinkel 1-3-2-4 beträgt  $-24,39^\circ$ . Die Ge-O-Abstände zwischen den beiden Monomereinheiten sind um 0,086 Å bzw. 0,519 Å kürzer als in **28a**. Die Geometrie des Übergangszustands **31b** liegt dagegen sehr nahe an einer tatsächlichen  $C_i$ -Symmetrie: Die stärkste Abweichung stellen die Ge-O-Abstände 14-15 und 18-17 dar; die beiden Monomereinheiten sind im Vergleich zu **31a** nur relativ schwach gegeneinander verdreht, der Torsionswinkel 14-17-18-15 beträgt  $12,2^\circ$ . Gegenüber dem Übergangszustand



**28b** sind die Ge-O-Abstände zwischen den Monomereinheiten hier im Durchschnitt um ca. 0,3 Å kürzer.

**Tabelle 2.34:** Relative Energien der Dimerisierung von **29**. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>29</b>	0,0	0,0
<b>31a</b>	-16,6 / 24,1 (40,7)	8,2 / 27,7 (19,5)
<b>30a</b>	-64,6 / -16,2 (48,4)	-31,0 / -11,9 (19,1)
<b>31b</b>	-6,8 / 29,9 (36,7)	14,5 / 32,7 (18,2)
<b>30b</b>	-74,5 / -18,8 (55,7)	-42,7 / -20,4 (22,3)

Die Tabelle 2.34 zu entnehmenden relativen Energien zeigen einen im Vergleich zur Dimerisierungsenergie von **27b** deutlich exothermeren Wert für das Dimer **30b**. Die Aktivierungsbarrieren sind für beide Dimere (**30a/b**) deutlich geringer als die Barrieren für die Dimere **27a/b**. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits beim Vergleich der Siliciumsysteme mit Cyclopentandiol bzw. Anhydroerythritol als Liganden gemacht (s. Abschnitt 2.2.3.3). Für die Germaniumverbindungen kann jedoch kein nennenswerter Unterschied der Energien von **27a** und **30a** relativ zu ihren Monomeren ausgemacht werden. Auch hier sind sowohl die Dimerisierungsenergien als auch die Aktivierungsbarrieren deutlich niedriger als die der entsprechenden Siliciumverbindungen (**9a/b**, **10a/b**). Wie schon für den Übergangszustand **28b** beschrieben, zeigen hier die unkorrigierten Energien von **31a** und **31b** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau negative Aktivierungsenergien bzgl. zweier Monomere. Auch hier zeigen in beiden Fällen die BSSE-korrigierten Energien wie auch beide Sätze an Energien auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau diesbezüglich das korrekte Verhalten.

## 2.6 Polymerisation spirocyclischer Germaniumsäureester

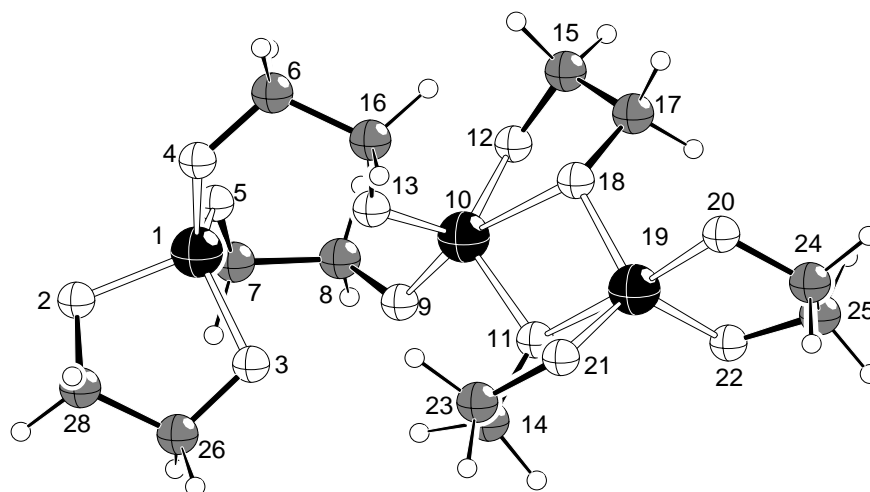
Die in Abschnitt 2.5 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die am Germanium fünffach koordinierten Dimere spirocyclischer Germaniumsäureester exotherm im Bezug auf zwei Monomere sind. Die zusätzliche Koordination durch ein weiteres Sauerstoff-Atom ist in derartigen Verbindungen für Germanium, im Gegensatz zu Silicium, also anscheinend energetisch günstig.

Im Hinblick auf diese und die in Abschnitt 2.3 vorgestellten Ergebnisse zu oligomeren Kieselsäureestern sollte deshalb das Verhalten spirocyclischer Germaniumsäureester, sowohl

in struktureller als auch in energetischer Hinsicht, bei der Bildung von oligo- und polymeren Verbindungen untersucht werden.

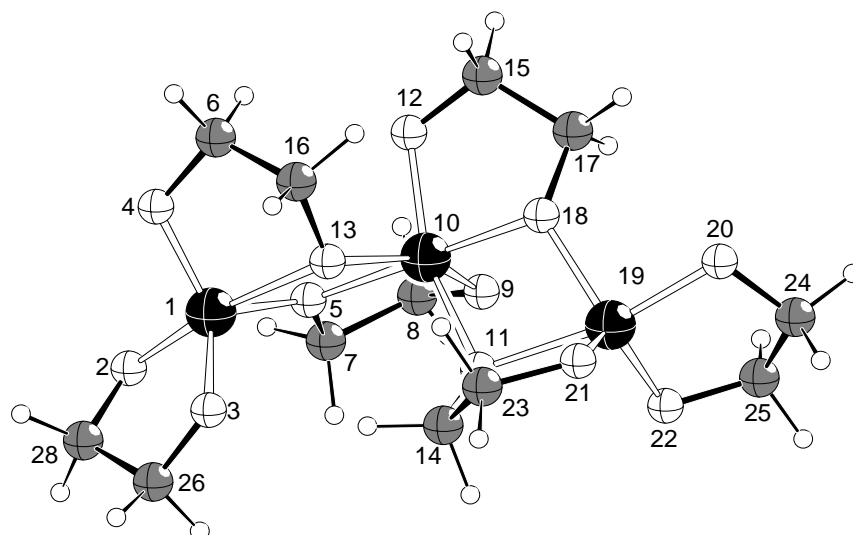
### 2.6.1 Zwei Trimere [ $\{\text{Ge}(\text{EthgH-}_2)_2\}_3$ ]

Für ein Trimer [ $\{\text{Ge}(\text{EthgH-}_2)_2\}_3$ ] konnten überraschenderweise zwei lokale Minima, d.h. zwei isomere Strukturen (**32a/b**, Abbildung 2.67 bzw. Abbildung 2.68) gefunden werden. Beide Isomere unterscheiden sich in der Koordination der jeweils drei Germanium-Atome: Das Dimer **32a** weist für die Germanium-Atome 10 und 19 jeweils eine Fünffachkoordination auf. Das Bindungsmuster entspricht prinzipiell dem des Dimers **23**, d.h. zwei Germanium-Atome werden durch zwei Ethandiolatoliganden verbrückt. Je ein Sauerstoff jedes dieser Liganden bindet an zwei Germanium-Atome. Das dritte Germanium-Atom ist nur vierfach koordiniert und liegt in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vor. Der Ge-O-Abstand 1-13 ist mit 2,530 Å sehr lang, eine Bindung liegt hier deshalb nicht vor.



**Abbildung 2.67:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **32a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Das Trimer **32b** zeigt, wie eingangs bereits erwähnt, eine andere Koordination der Germanium-Atome: Das mittlere der drei Germanium-Atome ist von sechs Sauerstoff-Atomen koordiniert und bildet mit diesen ein stark verzerrtes Oktaeder aus. Die beiden äußeren Germanium-Atome sind jeweils fünffach koordiniert, eine sechste Koordination ist hier nicht möglich.

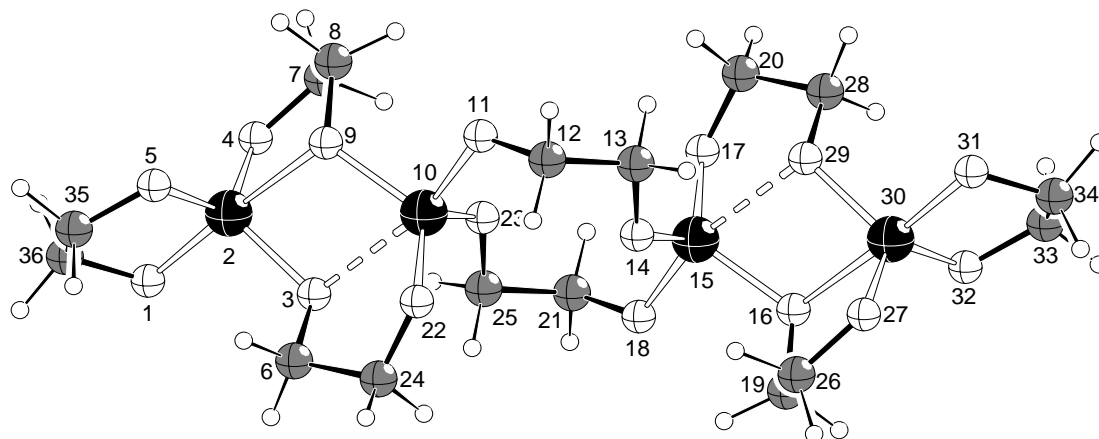


**Abbildung 2.68:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **32b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

In beiden Trimeren liegen die Germanium-Atome, wie auch die Silicium-Atome der Trimere **18** und **20**, nicht linear sondern gewinkelt vor. Die Winkel unterscheiden sich mit  $123,0^\circ$  (**32a**) und  $132,1^\circ$  (**32b**), aufgrund durch die unterschiedlichen Koordinationsmuster, relativ stark voneinander.

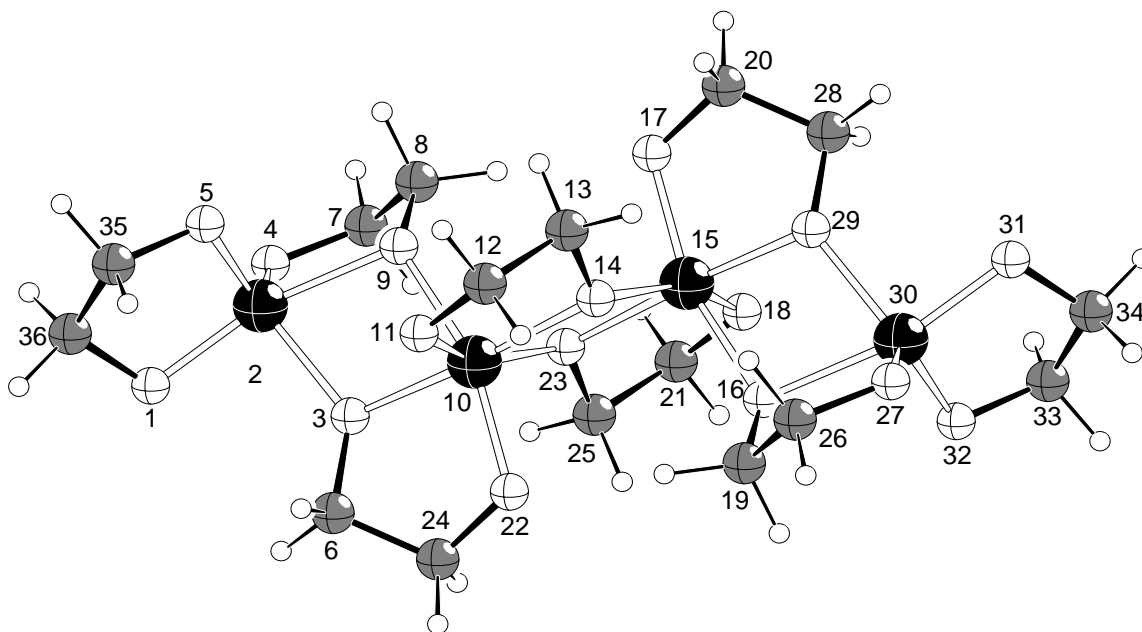
## 2.6.2 Zwei Tetramere $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$

Auch von dem Tetramer  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  existieren zwei Isomere (**33a/b**, Abbildung 2.69 bzw. Abbildung 2.70), die sich durch die Koordinationsmuster ihrer Germanium-Atome unterscheiden. Für beide Isomere wird, wie bei den Silicium-Tetrameren **19** und **21**, eine „zick-zack“-Kette der Germanium- (bzw. im Falle von **19** und **21** Silicium-) Atome beobachtet. Das Tetramer **33a** weist ein dem Trimer **32a** entsprechendes Bindungsmuster auf: Die Germanium-Atome 2 und 30, also die Kettenenden, sind Fünffach koordiniert, die trigonal-bipyramidale Koordination ist nur sehr schwach verzerrt. Die anderen beiden Germanium-Atome (10 und 15) besitzen eine Konfiguration, die zwischen eines Tetraeders und einer trigonalen-Bipyramide liegt. Eine der fünf Germanium-Sauerstoff-Bindungen ist mit  $2,333 \text{ \AA}$  sehr lang, die Koordination dieser Germanium-Atome kann deshalb am besten mit 4+1 beschrieben werden.



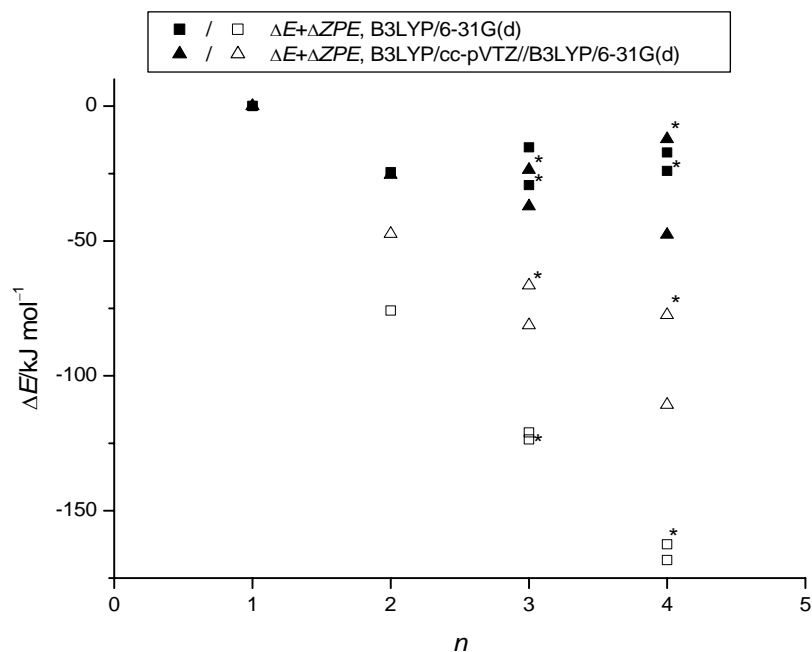
**Abbildung 2.69:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **33a** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

Im Tetramer **33b** wird das Koordinationsmuster des Trimers **32b** weitergeführt: Die Germanium-Atome an den Kettenenden sind fünffach-, die anderen beiden Germanium-Atome sechsfach koordiniert. Alle Germanium-Atome befinden sich in einer stark verzerrten Umgebung, für die Atome 2 und 30 ergibt sich je eine verzerrte trigonale-Bipyramide, für die Atome 10 und 15 ein verzerrtes Oktaeder.

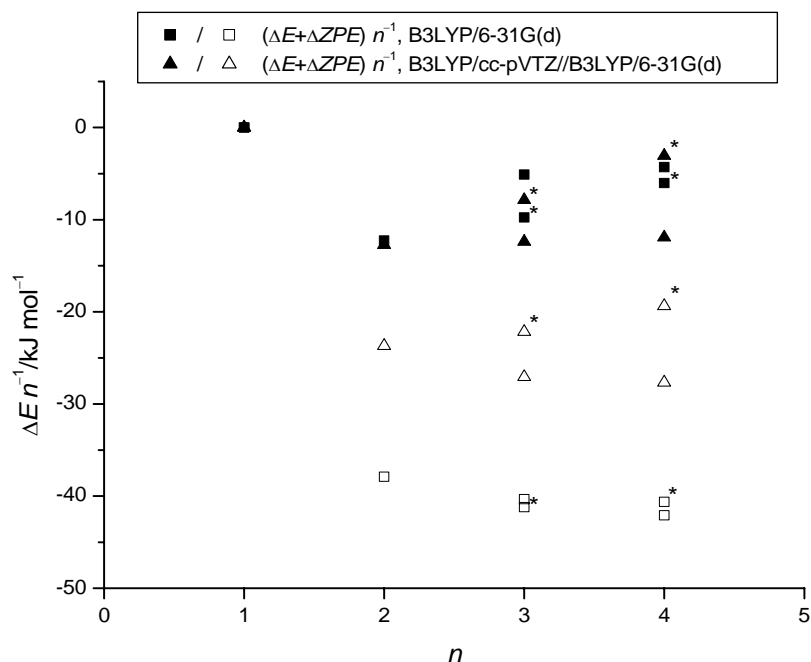


**Abbildung 2.70:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **33b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein).

In Abbildung 2.71 und Abbildung 2.72 sind die relativen Energien von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer bzw. die relativen Energien dividiert durch den Polymerisationsgrad gegen den Polymerisationsgrad  $n$  aufgetragen.



**Abbildung 2.71:** Diagramm der relativen Energien von **22**, **23**, **32a**, **33a** sowie **32b** und **33b** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere), aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß). **32b** und **33b** sind jeweils mit einem \* gekennzeichnet.



**Abbildung 2.72:** Diagramm der relativen Energien von **22**, **23**, **32a**, **33a** sowie **32b** und **33b** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß). **32b** und **33b** sind jeweils mit einem \* gekennzeichnet.

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Oligomeren spirocyclischer Kieselsäureester ergeben sich hier völlig andere Trends der Energien. Die genauen Energiewerte sind in Tabelle 2.35 und Tabelle 2.36 aufgelistet. Für eine Diskussion dieser Ergebnisse siehe Abschnitt 3.3.

**Tabelle 2.35:** Relative Energien von **22**, **23**, **32a**, **33a** bzw. **32b** und **33b** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere). Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>22</b>	0,0	0,0
<b>23</b>	-75,8 / -24,5 (51,3)	-47,4 / -25,5 (21,9)
<b>32a</b>	-121,0 / -15,3 (105,7)	-77,8 / -37,1 (44,1)
<b>33a</b>	-168,3 / -17,2 (151,1)	-110,7 / -47,7 (63,0)
<b>32b</b>	-123,6 / -29,3 (94,3)	-66,5 / -23,6 (42,9)
<b>33b</b>	-162,5 / -24,1 (138,4)	-77,4 / -12,2 (65,2)

**Tabelle 2.36:** Relative Energien von **22**, **23**, **32a**, **33a** bzw. **32b** und **33b** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt.

Molekül	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>22</b>	0,0	0,0
<b>23</b>	-37,9 / -12,3	-23,7 / -12,7
<b>32a</b>	-40,3 / -5,1	-25,9 / -12,4
<b>33a</b>	-42,1 / -4,3	-27,7 / -11,9
<b>32b</b>	-41,2 / -9,8	-22,2 / -7,9
<b>33b</b>	-40,6 / -6,0	-19,4 / -3,1

## 2.7 Der Einfluß des O-Ge-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Germanium

Entsprechend den in Abschnitt 2.4 für Silicium durchgeführten Untersuchungen sollte auch für spirocyclische Germaniumsäureester und deren Dimere die Rolle der Ringspannung und ein eventuell analoger Einfluß des O-Ge-O-Winkels der endständigen Liganden auf die Koordination der Germanium-Atome untersucht werden. Die Vorgehensweise entspricht hierbei exakt der in Abschnitt 2.4 beschriebenen.

**Tabelle 2.37:** Relative Energien (*ohne Nullpunktkorrektur*) des Monomers  $\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})$  und des Dimers  $[\{\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  vor und nach der Freigabe des F-Ge-F-Winkels. Winkel in  $^\circ$ , Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Molekül/(Referenz)	Winkel (Start/Ende)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
$\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})$ /( <b>22</b> )	94,54/103,99	-7,3	-7,0
$[\{\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ /( <b>23</b> )	92,12/98,66	-7,5	-8,8

Für das Monomer  $\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})$  ergibt sich ein ähnliches Bild wie für das Monomer  $\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})$ . Die beobachtete Winkelaufweitung ist für das Germanium-Monomer etwas größer, dementsprechend ist auch der Energiegewinn um  $\approx 1-2 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher. Das Verhalten des Dimers  $[\{\text{GeF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$  dagegen unterscheidet sich erheblich von dem des Dimers  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_{-2})\}_2]$ : Winkelaufweitung und Energiegewinn sind hier wesentlich kleiner als für die analoge Siliciumverbindung, zudem verläuft die Winkelaufweitung in diesem Fall unter Erhalt der Fünffachkoordination am Germanium. Diese Beobachtung ist eine Bestätigung des in Abschnitt 2.5 vorgestellten Befundes, daß die Dimerisierung spirocyclischer Germaniumsäureester zu am Germanium fünffach koordinierten Verbindungen im Gegensatz zu entsprechenden Siliciumverbindungen ein energetisch günstiger Vorgang ist.

## 2.8 Dimerisierung und Polymerisation spirocyclischer Tetraalkoxystannane

Berechnungen zur Dimerisierung und Polymerisation von spirocyclischen Tetraalkoxystannanen am Beispiel der Glykol-Verbindung  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  wurden von *La*<sup>[92]</sup> durchgeführt. Basierend auf den von *La* berechneten Geometrien des Monomers  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  sowie des Di-, Tri- und Tetramers  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  wurden Singlepoint-Berechnungen auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)- bzw. im Falle der Dimerisierung zusätzlich B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet, um einen direkten Vergleich der Energien der entsprechenden Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen auf allen verwendeten theoretischen Niveaus zu erhalten. Weiterführende Untersuchungen zu verschiedenen Aspekten sollten schließlich eine vergleichende Diskussion aller wichtigen Punkte der in der vorliegenden Arbeit behandelten Silicium- Germanium- sowie Zinnsysteme ermöglichen.

### 2.8.1 Dimerisierung spirocyclischer Tetraalkoxystannane

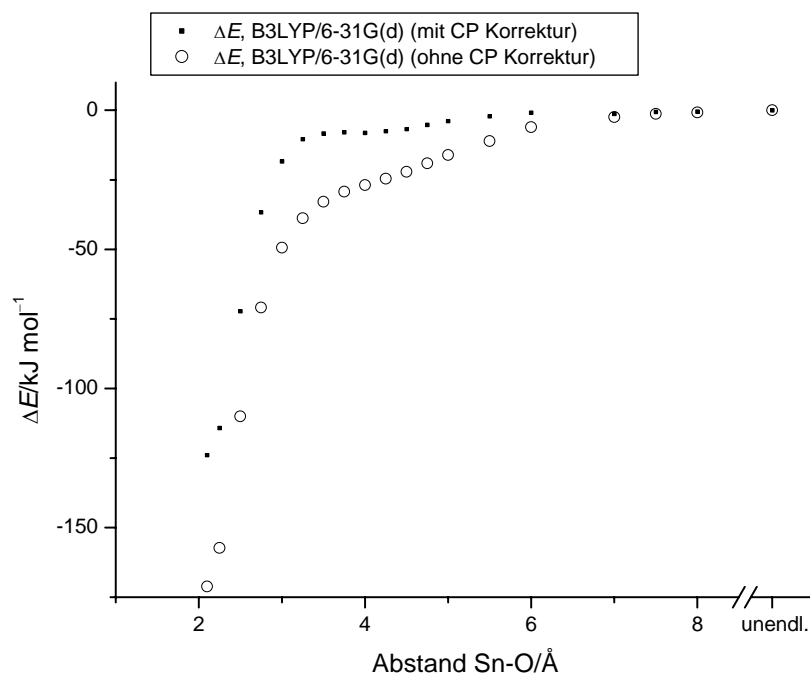
Tabelle 2.38 zeigt die Dimerisierungsenergie von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

**Tabelle 2.38:** Relative Energien der Dimerisierung von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ . Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt. Der berechnete BSSE ist nach den korrigierten Energien in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d) <sup>[92]</sup>	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
$\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$	0,0	0,0	0,0
$[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$	-164,6 / -117,4 (47,2)	-145,9 / -119,7 (26,2)	-128,3 / -122,7 (5,6)

Es wurde versucht, einen Übergangszustand für die Dimerisierung zu finden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen mit Silicium und Germanium existiert für die Dimerisierung von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  jedoch kein Übergangszustand, die beiden Monomere dimerisieren also barrierenlos. Abbildung 2.73 zeigt den Energieverlauf bei schrittweiser Verlängerung der Sn-O-Abstände der bei der Dimerisierung gebildeten Bindungen. Hierzu wurden die beiden Sn-O-Abstände jeweils festgehalten und die Restgeometrien optimiert.





**Abbildung 2.73:** Diagramm der relativen Energien (B3LYP/6-31G(d), ohne Nullpunktkorrektur) des Dimers  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ , aufgetragen gegen die Sn-O-Abstände. Als Nullpunkt wurde die Energie zweier Monomere  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  in unendlichem Abstand voneinander gewählt. Die Graphik zeigt sowohl BSSE-korrigierte (schwarz, Quadrate), als auch nicht korrigierte (weiß, Kreise) Energien.

Die Abbildung verdeutlicht, daß bei schrittweiser Vergrößerung des Abstandes zwischen den beiden Monomereinheiten an keinem Punkt ein Energiemaximum auftritt und damit für die Dimerisierung von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  kein Übergangszustand existiert. Lediglich bei den BSSE-korrigierten Energien tritt bei einem Abstand von  $3,75 \text{ \AA}$  ein mit  $\approx 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr flaches Maximum auf. Dieses ist jedoch unbedeutend, siehe hierzu auch Abschnitt 3.1.

Weiterhin wurde untersucht, ob von dem Dimer  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  ein Isomer analog **2b** existiert, in dem beide Zinn-Atome vierfach koordiniert vorliegen. Wie beim entsprechenden Germanium-System existiert ein solches Dimer jedoch nicht.

Wie für die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen wurden auch für das Monomer  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  und das Dimer  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  die Sn-O-Bindungsordnungen sowie Partialladungen mittels einer NBO-Analyse bestimmt (s. Tabelle 2.39, Tabelle 2.40 und Tabelle 2.41).

**Tabelle 2.39:** NBO-Bindungsordnungen der Sn-O-Bindung und NPA-Partialladungen der Zinn- und Sauerstoff-Atome von Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

Bindung/Atom	Bindungsordnungen/Partialladungen (NBO/NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b>Bindungsordnung:</b>			
Sn-O	0,37	0,32	0,32
<b>Partialladungen:</b>			
Sn	2,36	2,57	2,61
O	-0,88	-0,92	-0,92

**Tabelle 2.40:** NBO-Bindungsordnungen der Sn-O-Bindungen in [{Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

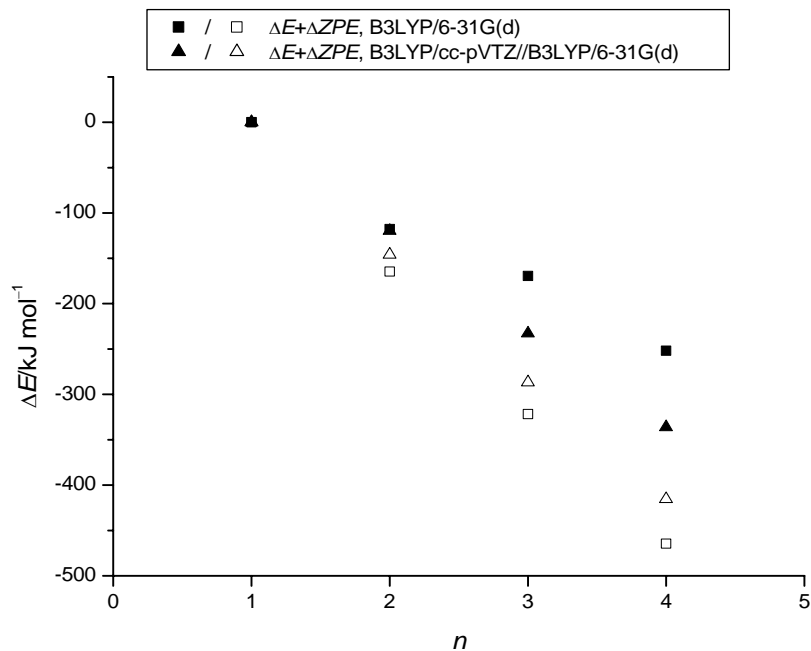
Bindung	Bindungsordnungen (NBO)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
1-3/2-4	0,14	0,13	0,13
1-4/2-3	0,19	0,17	0,17
1-5/2-6	0,35	0,31	0,30
1-7/2-8	0,34	0,30	0,29
1-9/2-10	0,35	0,31	0,30

**Tabelle 2.41:** NPA-Partialladungen der Zinn- und Sauerstoff-Atome von [{Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

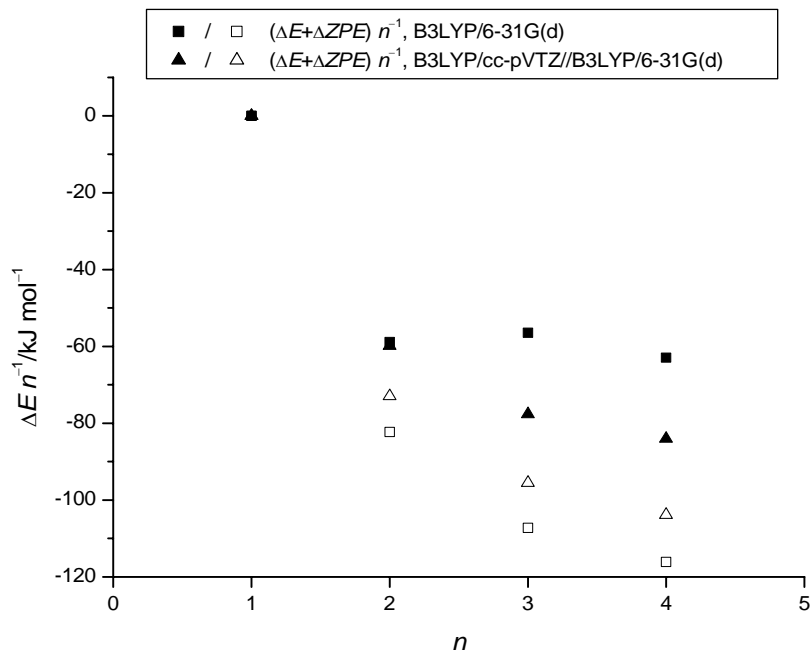
Atom	Partialladungen (NPA)		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Sn1/2	2,45	2,62	2,64
O3/4	-0,96	-0,98	-0,98
O5/6	-0,90	-0,92	-0,92
O7/8	-0,90	-0,92	-0,92
O9/10	-0,90	-0,92	-0,92

## 2.8.2 Polymerisation spirocyclischer Tetraalkoxystannane

Abbildung 2.74 und Abbildung 2.75 zeigen graphische Auftragungen der relativen Energien von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer gegen den Polymerisationsgrad  $n$  bzw. der Energien dividiert durch den Polymerisationsgrad gegen  $n$ . Die zugehörigen Energiewerte sind in Tabelle 2.42 und Tabelle 2.43 aufgeführt.



**Abbildung 2.74:** Diagramm der relativen Energien von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere), aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß).



**Abbildung 2.75:** Diagramm der relativen Energien von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $n$ . Die Graphik zeigt sowohl die BSSE-korrigierten (schwarz), als auch die unkorrigierten Energien (weiß).

**Tabelle 2.42:** Relative Energien von Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>, [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>], [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>] und [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] (jeweils bezogen auf *n* Monomere). Energien in kJ mol<sup>-1</sup>, der BSSE ist in Klammern angegeben.

Molekül	B3LYP/6-31G(d) <sup>[92]</sup>	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	0,0
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]	-164,6 / -117,4 (47,2)	-145,9 / -119,7 (26,2)
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ]	-322,6 / -169,7 (152,9)	-286,6 / -232,9 (53,7)
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ]	-465,7 / -252,2 (213,5)	-415,4 / -336,2 (79,2)

**Tabelle 2.43:** Relative Energien von Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>, [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>], [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>] und [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>] (jeweils bezogen auf *n* Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad. Energien in kJ mol<sup>-1</sup>. In der Tabelle sind zuerst die nicht korrigierten, gefolgt von den BSSE-korrigierten Werten aufgeführt.

Molekül	B3LYP/6-31G(d) <sup>[92]</sup>	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub>	0,0	0,0
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ]	-82,3 / -58,7	-73,0 / -59,9
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ]	-107,5 / -56,6	-95,5 / -77,6
[[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ]	-116,4 / -63,0	-103,9 / -84,0

### 2.8.3 Der Einfluß des O-Sn-O-Winkels endständiger Liganden auf die Koordination am Zinn

Auch für das spirocyclische Tetraalkoxystannan Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> und dessen Dimer [{Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] wurde die durch die Chelat-Fünfringe verursachte Ringspannung und deren möglicher Einfluß auf die Koordination der Zinn-Atome untersucht. Die Vorgehensweise entspricht wiederum der in Abschnitt 2.4 beschriebenen. Die erhaltenen Energien sind zusammen mit den F-Sn-F-Winkeln in Tabelle 2.44 zusammengefaßt.

**Tabelle 2.44:** Relative Energien (*ohne Nullpunktkorrektur*) des Monomers SnF<sub>2</sub>(EthgH<sub>-2</sub>) und des Dimers [[SnF<sub>2</sub>(EthgH<sub>-2</sub>)]<sub>2</sub>] vor und nach der Freigabe des F-Sn-F-Winkels. Winkel in °, Energien in kJ mol<sup>-1</sup>.

Molekül/(Referenz)	Winkel (Start/Ende)	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
SnF <sub>2</sub> (EthgH <sub>-2</sub> )/ (Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> )	88,1/102,8	-14,4	-13,3
[[SnF <sub>2</sub> (EthgH <sub>-2</sub> )] <sub>2</sub> ]/ ([[Sn(EthgH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ])	86,7/100,3	-23,2	-23,1

Wie beim entsprechenden Germaniumsystem (s. Abschnitt 2.7) wird auch hier kein Bruch einer Zinn-Sauerstoff-Bindung und damit ein Lösen der Fünffachkoordination zugunsten einer vierfach koordinierten Spezies beobachtet. Die Winkelaufweitungen und die daraus

resultierenden Energien sind allerdings um einiges größer als im Fall des Germaniums (s. hierzu auch Abschnitt 3.4).

## 2.9 Berechnung der NMR-Spektren von Silicium-Polyolato-Komplexen

### 2.9.1 Silicium-Polyolato-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Silicium

#### 2.9.1.1 Berechnete NMR-Verschiebungen der Komplexe

##### $\text{Na}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]$ und $\text{Na}_2\Delta\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]$

Basierend auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Verbindungen von Silicium mit verschiedenen Polyolen in wässrig-alkalischen Lösungen wurde von *Kinrade*<sup>[93]</sup> eine Koordination über die zur *Threo*-Gruppe benachbarten Hydroxygruppen (also beispielsweise über die Hydroxygruppen an C1/4 im Falle des Threitols und C2/5 für Mannitol) vorgeschlagen. *Kinrade* propagiert demnach Strukturen unter Ausbildung von Chelat-Siebenringen.

Von *Benner*<sup>[37]</sup> und *Vogt*<sup>[33]</sup> konnte das Komplexsalz  $\text{Na}_3\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3\text{H-}_1] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  als Kristallstruktur erhalten werden. Dieser Komplex enthält Silicium in Sechsfachkoordination, wobei drei Mannitolato-Liganden jeweils über die deprotonierten Hydroxygruppen an den Kohlenstoff-Atomen C3/4 an das Silicium koordinieren, also unter Ausbildung von Chelat-Fünfringen. Diese Struktur widerlegt eindeutig die von *Kinrade* vermuteten Strukturmuster. Unklarheit herrschte jedoch über die korrekte Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale der NMR-Spektren.

Es kristallisiert hierbei nur das  $\Lambda$ -Isomer, das entsprechende  $\Delta$ -Isomer konnte bisher weder kristallisiert noch NMR-spektroskopisch in Lösung beobachtet werden. *Isele*<sup>[94]</sup> gelang es jedoch, das  $\Delta$ -Isomer mit Chrom(III) als Zentralmetall in Form des Komplexsalzes  $\text{Cs}_3\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallin zu erhalten. Mit Chrom konnte bisher jedoch nur diese Verbindung, nicht aber das  $\Lambda$ -Isomer, charakterisiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen waren aufgrund des Paramagnetismus des Chroms nicht möglich.

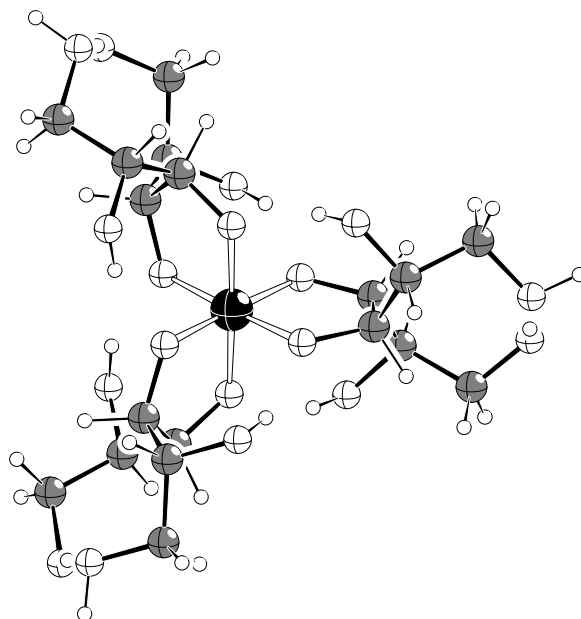
*Sahai* und *Tossel*<sup>[95]</sup> stellen die Strukturvorschläge von *Kinrade* ebenfalls in Frage und schlagen, basierend auf mit quantenchemischen Methoden berechneten <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen, weitere Strukturmuster vor.

Deshalb sollte der Komplex  $[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]^{2-}$  mit Hilfe von theoretischen Methoden untersucht werden: Ziel war es zu versuchen, durch Berechnung von <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen die experimentellen Befunde von *Benner*<sup>[37]</sup> und *Vogt*<sup>[33]</sup> zu bestätigen und

die eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale zu ermöglichen. Außerdem sollten durch Berechnung der NMR-Verschiebungen des entsprechenden  $\Delta$ -Isomers die Unterschiede der NMR-Verschiebungen der beiden möglichen Komplexierungsmuster untersucht werden.

#### 2.9.1.1.1 Der Komplex $\text{Na}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]$

Als Modellverbindung für den als Kristallstruktur bekannten Komplex  $\text{Na}_3\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3\text{H-}_1] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  wurde die Verbindung  $\text{Na}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]$  (**34**, Abbildung 2.76) gewählt. Diese unterscheidet sich von der Kristallstruktur lediglich durch das Fehlen eines Natrium-Ions und der Kristallwassermoleküle, des weiteren liegen die nicht koordinierenden Hydroxygruppen aller Ligandmoleküle vollständig protoniert vor. Die Geometrie von **34** wurde in der Punktgruppe  $C_3$  auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimiert, die NMR-Verschiebungen wurden, basierend auf der so optimierten Geometrie, mit verschiedenen Methoden berechnet. Die Geometrie von freiem D-Mannit wurde ebenfalls auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimiert, NMR-Verschiebungen wurden auf den jeweils gleichen Niveaus wie für den Komplex **34** bestimmt. Tabelle 2.45 zeigt die auf verschiedenen Niveaus berechneten NMR-Verschiebungen des Komplexes **34** und des freien D-Mannits im Vergleich zu den experimentellen Werten. Die jeweiligen CIS-Werte sind in Tabelle 2.46 angegeben.



**Abbildung 2.76:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **34** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein). Die Natrium-Ionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Darstellung weggelassen.<sup>5</sup>

**Tabelle 2.45:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **34** und freiem D-Mannit (Werte in ppm). Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)		HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	
<b>Komplex:</b>						
Si	-145,0	(-0,2)	-146,2	(-1,4)	-155,0	(-10,2)
C1/6	68,1	(5,3)	68,7	(5,9)	59,7	(-3,1)
C2/5	81,5	(5,8)	82,3	(6,6)	70,2	(-5,5)
C3/4	70,3	(0,4)	69,3	(-0,6)	61,0	(-8,9)
<b>Freier Ligand:</b>						
C1/6	65,7	(2,4)	66,1	(2,8)	57,9	(-5,4)
C2/5	76,0	(4,4)	76,2	(4,6)	65,6	(-6,0)
C3/4	71,2	(1,0)	71,3	(1,0)	62,3	(-8,0)

<sup>5</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die je zwei Natrium-Ionen in den Abbildungen der Geometrien von **34**, **35**, **36** und **37** weggelassen. Die Natriumionen befinden sich in den gewählten Darstellungen jeweils über und unter dem Siliciumatom, also direkt gegenüber je einer Oktaederfläche (s. auch Strukturdaten im Anhang).

Tabelle 2.45 (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Komplex:</b>			
Si	-133,9 (10,9)	-137,3 (7,5)	-144,8 (0,0)
C1/6	68,9 (6,1)	66,2 (3,4)	62,8 (0,0)
C2/5	82,5 (6,8)	79,0 (3,3)	75,7 (0,0)
C3/4	71,3 (1,4)	68,7 (-1,2)	69,9 (0,0)
<b>Freier Ligand:</b>			
C1/6	66,6 (3,3)	63,9 (0,6)	63,3 (0,0)
C2/5	77,0 (5,4)	73,6 (2,0)	71,6 (0,0)
C3/4	71,9 (1,6)	69,2 (-1,1)	70,3 (0,0)

Tabelle 2.46: CIS-Werte der berechneten und experimentellen Verschiebungen von **34** (Werte in ppm).

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/6	2,4	2,6	1,8
C2/5	5,5	6,1	4,6
C3/4	-1,0	-2,0	-1,3

Tabelle 2.46 (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
C1/6	2,3	2,3	-0,5
C2/5	5,5	5,4	4,1
C3/4	-0,6	-0,5	-0,4

Für die <sup>29</sup>Si-Verschiebung wird bei Verwendung des B3LYP-Funktional eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Bei den <sup>13</sup>C-Verschiebungen liefert B3LYP sowohl für die Komplexverbindung als auch für den freien Liganden ebenfalls gute Ergebnisse, etwas bessere Werte werden hier mit dem PBE1PBE-Funktional erhalten. Die mit anderen Methoden berechneten Werte weichen stärker von den experimentellen ab. Die berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoff-Atome weisen jedoch, unabhängig von der verwendeten Methode, relativ konstante Abweichungen von den experimentellen Werten auf, die zudem stets in der gleichen Richtung liegt (die aber je nach Methode variieren. Eine Ausnahme hiervon sind die Kohlenstoff-Atome C1 und C6 der Komplexverbindung, hierzu siehe Abschnitt 3.5.1). Daher liegt es nahe, die berechneten Verschiebungen mittels eines geeigneten Faktors zu skalieren (ähnliche Skalierungen für berechnete Nullpunktskorrekturen und Schwingungsfrequenzen werden standardmäßig durchgeführt<sup>[96-98]</sup>. Skalierungen berechneter NMR-Verschiebungen sind in der Literatur



ebenfalls bekannt<sup>[99, 100]</sup>). Hierzu wurden für jede verwendete Methode die <sup>13</sup>C-Verschiebungen sowohl der Komplexverbindung als auch des freien Liganden so an einen gemeinsamen Skalierungsfaktor gefittet, daß die Abweichungsquadrate zu den experimentellen Werten minimal sind. Die skalierten Werte sind zusammen mit den Abweichungen zu den experimentellen Werten und den jeweiligen Skalierungsfaktoren in Tabelle 2.47 wiedergegeben. Die CIS-Werte der skalierten NMR-Verschiebungen zeigt Tabelle 2.48. Da die berechneten <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert zeigen, wurde auf eine Skalierung für diese verzichtet.

**Tabelle 2.47:** Skalierte Werte der berechneten <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **34** und freiem D-Mannit (Werte in ppm). Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
<b>Komplex:</b>			
C1/6	65,0 (2,2)	65,4 (2,6)	65,5 (2,7)
C2/5	77,8 (2,1)	78,4 (2,7)	77,1 (1,4)
C3/4	67,1 (-2,8)	66,0 (-3,9)	67,0 (-2,9)
<b>Freier Ligand:</b>			
C1/6	62,7 (-0,6)	63,0 (-0,4)	63,6 (0,3)
C2/5	72,6 (1,0)	72,5 (0,9)	72,0 (0,4)
C3/4	68,1 (-2,2)	67,9 (-2,4)	68,4 (-1,9)
<b>Skalierungs- faktor</b>	0,9546	0,9520	1,0976

Tabelle 2.47 (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Komplex:</b>			
C1/6	65,0 (2,2)	65,1 (2,3)	62,8 (0,0)
C2/5	77,8 (2,1)	77,6 (1,9)	75,7 (0,0)
C3/4	67,2 (-2,7)	67,5 (-2,4)	69,9 (0,0)
<b>Freier Ligand:</b>			
C1/6	62,8 (-0,5)	62,8 (0,5)	62,3 (0,0)
C2/5	72,6 (1,0)	72,3 (0,7)	71,6 (0,0)
C3/4	67,8 (-2,5)	68,0 (-2,3)	70,3 (0,0)
<b>Skalierungs- faktor</b>	0,9431	0,9827	—

Tabelle 2.48: CIS-Werte der skalierten berechneten und experimentellen Verschiebungen von **34** (Werte in ppm).

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/6	2,3	2,5	2,0
C2/5	5,3	5,8	5,0
C3/4	-1,0	-1,9	-1,4

Tabelle 2.48 (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
C1/6	2,2	2,3	-0,5
C2/5	5,2	5,3	4,1
C3/4	-0,6	-0,5	-0,4

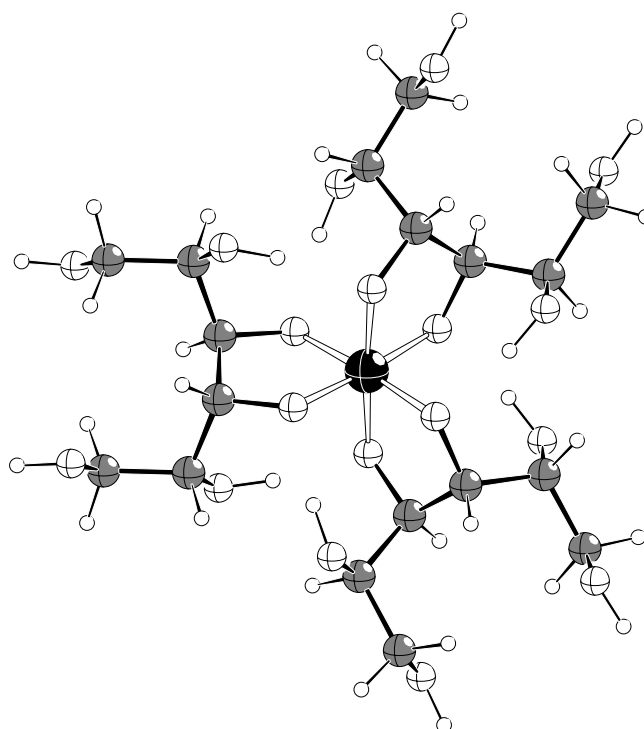
Die skalierten <sup>13</sup>C-Verschiebungen weisen eine noch bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten auf. Bemerkenswert ist, daß nach der Skalierung die Abweichungen der berechneten von den experimentellen Werten bei allen verwendeten Methoden etwa gleich groß sind.

Sowohl mit den skalierten, als auch mit den unskalierten <sup>13</sup>C-Verschiebungen ist eine Zuordnung der der experimentell ermittelten Signale eindeutig möglich:

Den größten CIS zeigen hier nicht, wie gemeinhin üblich, die an die koordinierenden Sauerstoff-Atome gebundenen Kohlenstoff-Atome (hier: C3/4). Die Atome C3/4 weisen in diesem Komplex sogar einen negativen CIS auf. Das Signal bei 62,8 ppm (experimenteller Wert) gehört also nicht zu den Atomen C2/5, sondern zu C3/4. Diese Befunde konnten von Vogt<sup>[33]</sup> mit Hilfe von NMR-Experimenten mit <sup>13</sup>C-markiertem Liganden bestätigt werden.

### 2.9.1.1.2 Der Komplex $\text{Na}_2\Delta\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2\text{)}_3]$

Für das  $\Delta$ -Isomer wurde das Modellsystem  $\text{Na}_2\Delta\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2\text{)}_3]$  (**35**, Abbildung 2.77) verwendet, es wurden also wie bei **34** zwei Natrium-Ionen als Gegenionen eingesetzt. Der Komplex **35** wurde in der Punktgruppe  $D_3$  optimiert, die Methoden zur Geometrieoptimierung und Bestimmung der NMR-Verschiebungen entsprechen den in Abschnitt 2.9.1.1 beschriebenen. Tabelle 2.49 zeigt die auf verschiedenen Niveaus berechneten NMR-Verschiebungen des Komplexes **35**. Die CIS-Werte sind in Tabelle 2.50 aufgeführt. Ein Vergleich mit experimentellen Werten ist hier nicht möglich (s. Abschnitt 2.9.1.1).



**Abbildung 2.77:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **35** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein). Die Natrium-Ionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Darstellung weggelassen.

**Tabelle 2.49:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **35** (Werte in ppm), bzgl. der Werte des freien D-Mannits s. Tabelle 2.45. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
Si	-139,9 (—)	-141,0 (—)	-154,5 (—)
C1/6	67,0 (—)	67,7 (—)	58,7 (—)
C2/5	78,5 (—)	78,6 (—)	67,3 (—)
C3/4	74,7 (—)	74,1 (—)	65,0 (—)

**Tabelle 2.49** (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
Si	-127,4 (—)	-132,7 (—)
C1/6	67,9 (—)	65,1 (—)
C2/5	80,1 (—)	76,3 (—)
C3/4	75,8 (—)	72,9 (—)

**Tabelle 2.50:** CIS-Werte der berechneten und experimentellen Verschiebungen von **35** (Werte in ppm).

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/6	1,3	1,6	0,8
C2/5	2,5	2,4	1,7
C3/4	3,4	2,8	2,7

**Tabelle 2.50** (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/6	1,3	1,2
C2/5	3,1	2,7
C3/4	3,9	3,7

Mit Ausnahme von Hartree-Fock zeigen alle verwendeten Methoden ein um ca. 5 ppm hochfeldverschobenes Signal für das Silicium-Atom. Im Vergleich zum  $\Lambda$ -Isomer **34** unterscheiden sich die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Kohlenstoff-Atome C1/6 kaum, die Atome C2/5 sind in **35** gegenüber dem  $\Lambda$ -Isomer um zwischen 2,4 und 3,7 ppm (je nach verwendeter Methode) zu höherem Feld verschoben. Die Signale von C3/4 treten in **35** um 4,0–5,1 ppm weiter tieffeldverschoben auf als in **34**.

Bei den CIS-Werten findet man hier, im Gegensatz zum  $\Lambda$ -Isomer **34**, den erwarteten Sachverhalt: Den größten CIS zeigen C3/4, also die an die koordinierenden Sauerstoff-Atome bindenden Kohlenstoff-Atome. Mit der Entfernung der Kohlenstoff- von den koordinierenden Sauerstoff-Atomen nimmt der CIS ab, d.h. C2/5 haben den zweitgrößten, C1/6 den niedrigsten CIS.

### 2.9.1.2 Berechnete NMR-Verschiebungen der Komplexe $\text{Na}_2\Lambda\text{-[Si(D-Thre2,3H-}_2\text{)]}_3$ und $\text{Na}_2\Delta\text{-[Si(D-Thre2,3H-}_2\text{)]}_3$

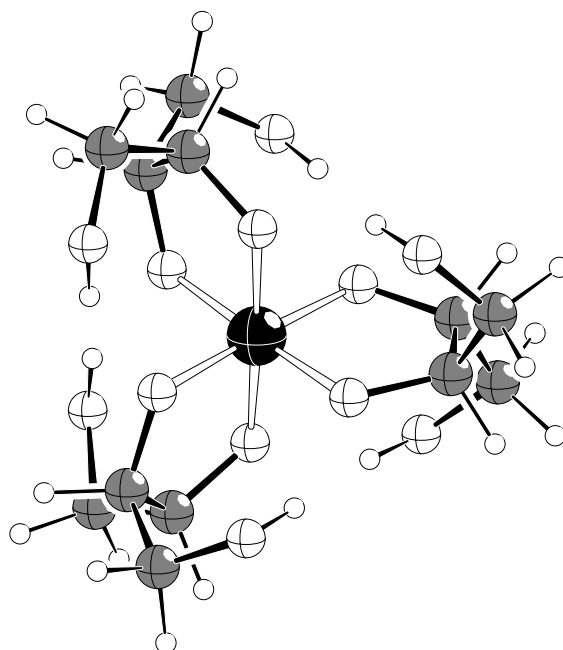
Von Vogt<sup>[33]</sup> konnte sowohl das Rubidium- als auch das Cäsiumsalz des Komplexes  $\Lambda\text{-[Si(D-Thre2,3H-}_2\text{)]}_3^{2-}$  kristallisiert werden. Die Struktur ist analog zu der des

Mannitkomplexes  $\text{Na}_3\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3\text{H-}_1] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , d.h. das Silicium wird durch drei Threitolato-Liganden komplexiert, wiederum erfolgt die Koordination über die Hydroxygruppen der *threo*-Gruppierung, in diesem Falle also den Hydroxygruppen an C2/3. Dies widerlegt wiederum eindeutig den Strukturvorschlag von *Kinrade*<sup>[93]</sup>. Der Komplex liegt in Lösung allerdings in so niedriger Konzentration vor, daß <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich waren<sup>[33]</sup>. Das entsprechende  $\Delta$ -Isomer kristallisiert, wie auch schon im Falle des Mannit-Komplexes (s. Abschnitt 2.9.1.1), nicht.

Auch in diesem Fall konnte von *Isele*<sup>[94]</sup> mit Chrom(III) das  $\Delta$ -Isomer in Form der Verbindung  $\text{Na}_4\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3(\text{NO}_3)_{1/2}(\text{OH})_{1/2}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden.

### 2.9.1.2.1 Der Komplex $\text{Na}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]$

Als Modellverbindung für die Kristallstrukturen von  $\text{Rb}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Cs}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]$  wurde die Verbindung  $\text{Na}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]$  (**36**, s. Abbildung 2.78) verwendet. Diese unterscheidet sich von der Kristallstruktur nur durch den Ersatz der Rubidium- bzw. Cäsium- durch Natrium-Ionen. Wie schon für die Mannitkomplexe (s. Abschnitt 2.9.1.1) wurden die Geometrien des Komplexes und des freien D-Threits auf B3LYP/6-31G(d) Niveau optimiert, für die Berechnung der NMR-Verschiebungen wurden die gleichen Methoden wie für die Mannit-Verbindungen in Abschnitt 2.9.1.1 angewandt. Der Silicium-Threit-Komplex **36** wurde in der Punktgruppe  $D_3$  optimiert. Tabelle 2.51 zeigt die auf verschiedenen Niveaus berechneten NMR-Verschiebungen des Komplexes **36** und des freien D-Threits. Vergleichsdaten experimenteller Werte existieren hierbei nur für die <sup>13</sup>C-Verschiebungen des freien D-Threits sowie für die <sup>29</sup>Si-Verschiebung des Komplexes (s. Abschnitt 2.9.1.2).



**Abbildung 2.78:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **36** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein). Die Natrium-Ionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Darstellung weggelassen.

**Tabelle 2.51:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **36** und freiem D-Threit (Werte in ppm). Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben. Die angegebenen experimentellen <sup>29</sup>Si-Verschiebungen stammen von dem Rubidiumsalz Rb<sub>2</sub>[Λ-Si(D-Thre2,3H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
<b>Komplex:</b>			
Si	-140,1 (2,5)	-142,2 (0,4)	-151,3 (-8,7)
C1/4	74,6 (—)	75,0 (—)	65,4 (—)
C2/3	80,6 (—)	80,6 (—)	69,6 (—)
<b>Freier Ligand:</b>			
C1/4	66,8 (3,8)	67,1 (4,1)	58,9 (-4,1)
C2/3	72,1 (0,1)	72,2 (0,2)	63,1 (-8,9)

Tabelle 2.51 (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Komplex:</b>			
Si	-128,8 (13,8)	-132,6 (10,0)	-142,6 (0,0)
C1/4	75,4 (—)	72,5 (—)	—
C2/3	81,7 (—)	78,5 (—)	—
<b>Freier Ligand:</b>			
C1/4	67,3 (4,3)	64,7 (1,7)	63,0 (0,0)
C2/3	72,8 (0,8)	70,0 (-2,0)	72,0 (0,0)

Tabelle 2.52: CIS-Werte der berechneten und experimentellen Verschiebungen von **36** (Werte in ppm).

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/4	7,8	7,9	6,5
C2/3	8,5	8,4	6,4

Tabelle 2.52 (Fortsetzung).

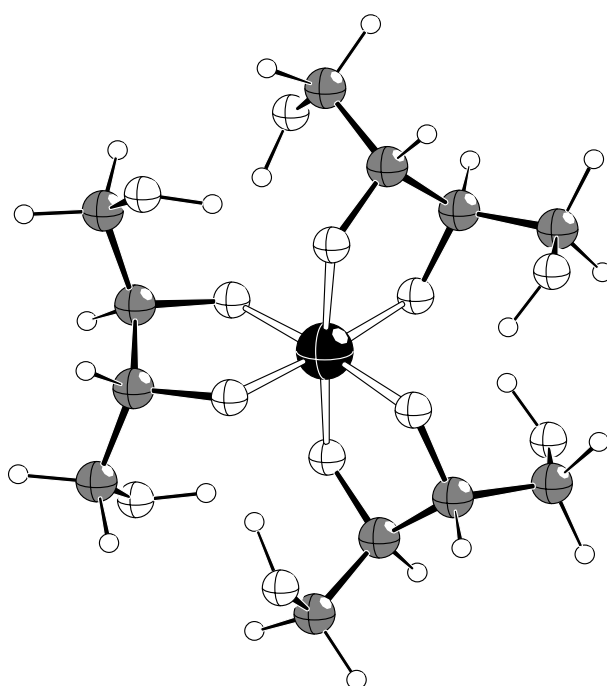
	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/4	8,1	7,8
C2/3	8,9	8,5

Wie im Falle des entsprechenden Mannit-Komplexes **34** stimmt die mit dem B3LYP-Funktional berechneten <sup>29</sup>Si-Verschiebung von allen verwendeten Methoden am besten mit dem experimentellen Wert überein. Die Übereinstimmung ist auch hier sehr gut, das Siliciumsignal ist gegenüber **34** etwas tieffeldverschoben. Ein Vergleich der <sup>13</sup>C-Verschiebungen des Komplexes mit experimentellen Werten ist, wie in Abschnitt 2.9.1.2 erwähnt, nicht möglich. Für freien D-Threit liefert wiederum das PBE1PBE-Funktional die besten Ergebnisse, die nur eine geringe Abweichung vom Experiment zeigen. Auch für den Komplex **36** zeigen die CIS-Werte wieder das erwartete Verhalten: Auf allen verwendeten theoretischen Niveaus wird der größere CIS für die Kohlenstoff-Atome C2/3 beobachtet, eine Ausnahme bilden hier lediglich die Hartree-Fock Werte mit quasi identischem CIS für C1/4 und C2/3.

Da für den Threit-Komplex keine experimentellen <sup>13</sup>C-Verschiebungen vorliegen, ist das Fitten eines Skalierungsfaktors an experimentellen Daten nicht möglich. Die Skalierung der Werte unter Verwendung der für den Mannit-Komplex **34** bestimmten Skalierungsfaktoren (s. Abschnitt 2.9.1.1.1) wäre möglich, aufgrund des Mangels an Vergleichsdaten zur Überprüfung des Ergebnisses wurde darauf jedoch verzichtet.

### 2.9.1.2.2 Der Komplex $\text{Na}_2\Delta\text{-[Si(D-Thre2,3H-}_2\text{)]}_3$

Das für das  $\Delta$ -Isomer berechnete Modellsystem ist die Verbindung  $\text{Na}_2\Delta\text{-[Si(D-Thre2,3H-}_2\text{)]}_3$  (**37**, Abbildung 2.79). Der Komplex **37** wurde wie das  $\Lambda$ -Isomer **36** in der Punktgruppe  $D_3$  optimiert, die Methoden zur Geometrieoptimierung und Bestimmung der NMR-Verschiebungen entsprechen wiederum den in Abschnitt 2.9.1.1 beschriebenen. Tabelle 2.53 zeigt die auf verschiedenen Niveaus berechneten NMR-Verschiebungen des Komplexes **37**. Ein Vergleich mit experimentellen Werten ist hier ebenfalls nicht möglich (s. Abschnitt 2.9.1.2).



**Abbildung 2.79:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **37** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: grau; H: weiß, klein). Die Natrium-Ionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Darstellung weggelassen.

**Tabelle 2.53:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **37** (Werte in ppm), bzgl. der Werte des freien D-Threits s. Tabelle 2.51.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
Si	-142,1 (—)	-144,1 (—)	-155,9 (—)
C1/4	71,8 (—)	72,2 (—)	62,2 (—)
C2/3	79,4 (—)	79,3 (—)	70,0 (—)



**Tabelle 2.53** (Fortsetzung).

	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
Si	-129,9 (—)	-135,0 (—)
C1/4	73,2 (—)	69,9 (—)
C2/3	80,5 (—)	77,5 (—)

Das Signal des Silicium-Atoms ist gegenüber dem  $\Lambda$ -Isomer **36** um ca. 2 ppm hochfeldverschoben. Dies steht im Gegensatz zu den beiden Mannit-Komplexen **34** und **35**, bei denen das Siliciumsignal des  $\Delta$ -Isomers (**35**) bei höherem Feld als das Signal des  $\Lambda$ -Isomer (**34**) beobachtet wird. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von C1/4 des  $\Lambda$ - und des  $\Delta$ -Isomers ergibt ein ähnliches Bild wie der Vergleich der Verschiebungen an C2/5 der entsprechenden Mannit-Komplexe **34** und **35**: Je nach verwendeter Methode sind die Signale des  $\Delta$ -Isomers um zwischen 2,2 und 3,2 ppm zu höherem Feld verschoben. Bei den an die koordinierenden Sauerstoff-Atome bindenden Kohlenstoff-Atomen (C2/3) beobachtet man gegenüber dem  $\Lambda$ -Isomer (**36**) beim  $\Delta$ -Isomer (**37**) ebenfalls eine Verschiebung zu höherem Feld, die Größe der Verschiebung bewegt sich zwischen 1,0 und 1,3 ppm. Eine Ausnahme stellen hier die auf Hartree-Fock-Niveau berechneten Verschiebungen dar, aus denen eine Tieffeldverschiebung des Signals für C2/3 um 0,4 ppm resultiert.

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den bei den Mannit-Komplexen **34** und **35** gemachten Beobachtungen, daß die Signale von C3/4 (ebenfalls die an die koordinierenden Sauerstoff-Atomen gebundenen Kohlenstoff-Atome) im  $\Delta$ -Isomer (**35**) eine Verschiebung zu tieferem Feld von  $\approx 4$  ppm gegenüber dem  $\Lambda$ -Isomer (**34**) erfahren.

Die CIS-Werte zeigen die gleiche Tendenz wie die von **36**, d.h. C2/3 erfahren den größeren CIS. Im Vergleich zu den CIS-Werten von **36** fällt auf, daß sowohl C1/4 als auch C2/3 des  $\Delta$ -Isomers **37** einen etwas geringeren CIS aufweisen.

**Tabelle 2.54:** CIS-Werte der berechneten und experimentellen Verschiebungen von **37** (Werte in ppm).

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(2df,p)// B3LYP/6-31G(d)	HF/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/4	5,0	5,1	3,3
C2/3	7,3	7,1	6,9

**Tabelle 2.54** (Fortsetzung).

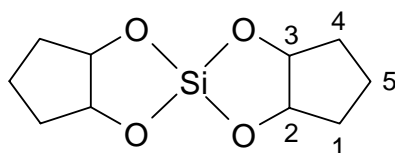
	BP86/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)
C1/4	5,9	5,2
C2/3	7,7	7,5

## 2.9.2 Spirocyclische Kieselsäureester und deren Dimere

Weitere  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen wurden für die spirocyclischen Kieselsäureester  $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$  (**5**) und  $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$  (**8**) sowie deren Dimere *syn*- $\{[\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2]_2\}$  und *anti*- $\{[\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2]_2\}$  (**6a/b**) bzw. *syn*- $\{[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]_2\}$  und *anti*- $\{[\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2]_2\}$  (**9a/b**) berechnet. Als Methoden wurden für diese Untersuchungen B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) und PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) verwendet, da mit diesen für die in Abschnitt 2.9.1 untersuchten Mannit- und Threitkomplexe die besten Ergebnisse für  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen erzielt werden konnten.

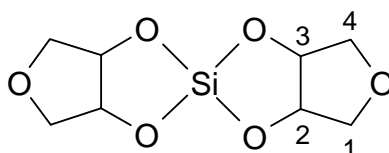
### 2.9.2.1 NMR-Verschiebungen der Monomere $\text{Si}(\text{CptdH}_{-2})_2$ und $\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2$

Die untenstehenden Abbildungen der Monomere **5** und **8** zeigen die zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen verwendete Numerierung der Kohlenstoff-Atome. Die berechneten und experimentellen Werte der  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen sind in Tabelle 2.55 dargestellt.



**Tabelle 2.55:**  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **5**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung/Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Si</b>	-39,5 (-2,7)	-30,4 (8,4)	-36,8 (0,0)
<b>C1/4</b>	40,3/40,5 (6,8/6,9)	38,9/39,0 (5,4/5,4)	33,5/33,6 (0,0)
<b>C2/3</b>	85,5/85,7 (8,6/8,6)	83,5/83,7 (6,6/6,6)	76,9/77,1 (0,0)
<b>C5</b>	26,0 (5,8)	25,0 (4,8)	20,2 (0,0)



**Tabelle 2.56:**  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **8**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung/Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Si</b>	-39,4 (-2,7)	-30,2 (6,5)	-36,7 (0,0)
<b>C1/4</b>	80,3/80,4 (5,4/5,4)	78,4/78,5 (3,5/3,5)	74,9/75,0 (0,0)
<b>C2/3</b>	84,4/84,5 (6,8/6,8)	82,5/82,6 (4,9/4,9)	77,6/77,7 (0,0)

Wie schon bei den in Abschnitt 2.9.1 beschriebenen Verbindungen werden für **5** und **8** jeweils sehr gute Übereinstimmungen der berechneten und experimentellen  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau beobachtet. Ebenfalls analog ergeben sich recht gute Werte für die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen auf PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau, diese sind etwas genauer als die auf B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechneten. Wiederum fällt auf, daß mit beiden verwendeten Funktionalen die Abweichungen von den experimentellen Werten relativ konstant sind. Daher wurde auch hier versucht, die Werte der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu skalieren. Wie in Abschnitt 2.9.1.1.1 beschrieben wurden die berechneten Verschiebungen unter Minimierung der Abweichungsquadrate von den experimentellen Werten an einen gemeinsamen Skalierungsfaktor gefittet. In diesem Fall wurden sowohl die Werte für **5** als auch die für **8** in den Fit miteinbezogen, so daß ein gemeinsamer Skalierungsfaktor für beide Verbindungen erhalten wurde. In Tabelle 2.57 sind die skalierten Werte sowie die Skalierungsfaktoren und die Abweichungen zu den experimentellen Werten aufgeführt.

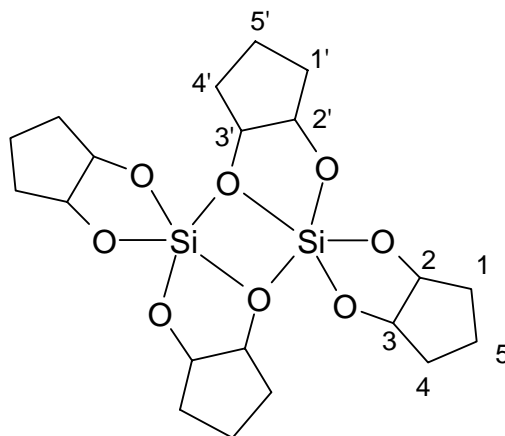
**Tabelle 2.57:** Skalierte Werte der berechneten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **5** und **8** (Werte in ppm). Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung-Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Si(CptdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> (<b>5</b>):</b>			
<b>C1/4</b>	36,6/36,8 (3,1/3,2)	36,2/36,3 (2,7/2,7)	33,5/33,6 (0,0)
<b>C2/3</b>	77,7/77,8 (0,8/0,7)	77,7/77,9 (0,8/0,8)	76,9/77,1 (0,0)
<b>C5</b>	23,6 (3,4)	23,3 (3,1)	20,2 (0,0)
<b>Si(AnErytH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub> (<b>8</b>):</b>			
<b>C1/4</b>	72,9/73,0 (-2,0/-2,0)	73,0/73,1 (-1,9/-1,9)	74,9/75,0 (0,0)
<b>C2/3</b>	76,7/76,8 (-0,9/-0,9)	76,8/76,9 (-0,8/-0,8)	77,6/77,7 (0,0)
<b>Skalierungsfaktor</b>	0,9084	0,9311	—

Auch hier ergibt sich nach der Skalierung eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten Verschiebungen. Eine eindeutige Zuordnung der berechneten Werte zu den experimentellen Signalen ist auch hier möglich.

### 2.9.2.2 NMR-Verschiebungen der Dimere *syn/anti*-[Si(CptdH-<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und *syn/anti*-[Si(AnEryth-<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Im Folgenden aufgeführt sind die berechneten <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der Dimere **6a/b** und **9a/b** sowie numerierte Abbildungen zur Identifizierung der jeweiligen Kohlenstoff-Atome. Da bisher keines dieser Dimere in Lösung nachgewiesen werden konnte<sup>[33]</sup>, beschränken sich die Vergleiche der berechneten mit experimentellen Werten auf die aus Festkörperspektren erhaltenen <sup>29</sup>Si-Verschiebungen.

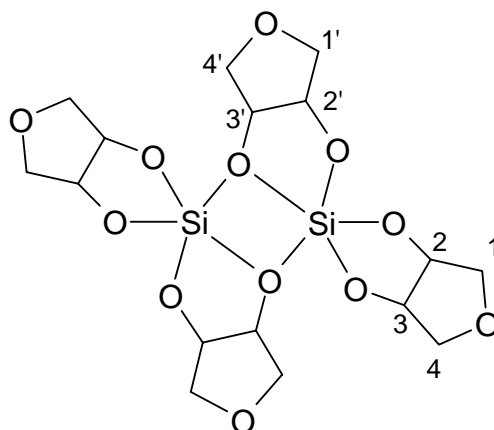


**Tabelle 2.58:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **6a**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
Si	-97,2 (-2,6)	-88,7 (5,9)	-94,6 (0,0)
C1/4	41,0/41,0 (—)	39,7/39,7 (—)	—
C2/3	82,8/83,6 (—)	81,1/81,5 (—)	—
C5	26,5 (—)	25,6 (—)	—
C1'/4'	35,4/38,1 (—)	34,0/37,3 (—)	—
C2'/3'	82,5/82,9 (—)	80,7/81,0 (—)	—
C5'	27,4 (—)	26,1 (—)	—

**Tabelle 2.59:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **6b**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
Si	-100,4 (-5,8)	-92,0 (2,6)	-94,6 (0,0)
C1/4	40,5/40,7 (—)	38,8/39,1 (—)	—
C2/3	81,8/83,1 (—)	79,9/80,8 (—)	—
C5	27,4 (—)	26,6 (—)	—
C1'/4'	35,6/39,2 (—)	34,3/37,6 (—)	—
C2'/3'	82,8/83,6 (—)	80,8/82,2 (—)	—
C5'	27,0 (—)	25,9 (—)	—



**Tabelle 2.60:**  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **9a**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$  (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Si</b>	-99,1 (-4,8)	-90,9 (3,4)	94,3 (0,0)
<b>C1/4</b>	79,9/80,9 (—)	78,2/79,0 (—)	—
<b>C2/3</b>	82,1/82,2 (—)	80,3/80,5 (—)	—
<b>C1'/4'</b>	78,0/79,9 (—)	76,3/78,3 (—)	—
<b>C2'/3'</b>	81,5/81,5 (—)	79,7/80,0 (—)	—

**Tabelle 2.61:**  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **9b**. Die Unterschiede  $\Delta\delta$ (Berechnung–Experiment) (Werte in ppm) sind in Klammern angegeben.

	B3LYP/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	PBE1PBE/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31G(d)	Experimentelle Werte <sup>[33]</sup>
<b>Si</b>	-97,6 (-3,3)	-88,8 (5,5)	94,3 (0,0)
<b>C1/4</b>	80,5/81,5 (—)	78,9/79,5 (—)	—
<b>C2/3</b>	81,0/82,0 (—)	79,4/80,3 (—)	—
<b>C1'/4'</b>	77,1/79,5 (—)	75,5/77,8 (—)	—
<b>C2'/3'</b>	81,3/81,6 (—)	79,7/80,1 (—)	—

Da *Vogt*<sup>[33]</sup> von **6a** sowie **9b** Kristallstrukturen erhalten konnte, kann mit großer Gewißheit angenommen werden, daß die aus den Festkörper-NMR-Spektren erhaltenen  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen denen von **6a** und **9b** entsprechen. Die auf B3LYP6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau für je beide Isomere (**6a/b**, **9a/b**) berechneten  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen können eindeutig den jeweils von *Vogt*<sup>[33]</sup> kristallisierten Dimeren zugeordnet werden: Obwohl die  $^{29}\text{Si}$ -Signale von *syn*- und *anti*-Isomer in beiden Fällen relativ nahe zusammen liegen, stimmen die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen von **6a** und **9b** mit den experimentell bestimmten Verschiebungen wesentlich besser überein als die von **6b** und **9a**.

Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Dimere unterscheiden sich nur wenig von denen der Monomere. Neben einer sehr schwachen Hochfeldverschiebung an den Kohlenstoff-Atomen C2/3 bzw.

C2'/3', welche auf die leicht veränderte Umgebung der an diese gebundenen Sauerstoff- bzw. der Silicium-Atome zurückzuführen sein dürfte, beobachtet man noch eine leichte Verschiebung der Signale an C1/4 sowie eine Hochfeldverschiebung der Kohlenstoff-Atome C1'/4', also der verbrückenden Liganden, um zwischen ca. 2 bis ca. 5 ppm.

Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der verbrückenden Liganden (**6a/b**: C1'/4', C2'/3', C5', **9a/b**: C1'/4', C2'/3') unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht sehr stark von den Verschiebungen der entsprechenden Kohlenstoff-Atome der endständigen Liganden. Lediglich bei den weiter von den koordinierenden Sauerstoff-Atomen entfernten Kohlenstoff-Atomen (C1/4) bzw. C1'/4') werden Hochfeldverschiebungen zwischen ca. 2 und max. ca. 5 ppm beobachtet. Hierbei sind die Unterschiede C1/1' stets größer als die von C4/4'. An C5/5' im Falle der Dimere **6a/b** stellt man wiederum praktisch keine Veränderung fest. Die beobachteten Unterschiede der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zwischen endständigen und verbrückenden Liganden dürften aller Wahrscheinlichkeit nach größtenteils konformationsbedingt sein.

## 3 Diskussion

### 3.1 Der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) und Counterpoise-Korrekturen

Zur Beseitigung des BSSE wurde die *Counterpoise*-Methode angewandt, indem die Dimere in die beiden Monomerhälften zerteilt und für jede Hälfte jeweils die Energie einmal mit und einmal ohne *Ghost*-Orbitale an den Atompositionen der jeweils anderen Monomerhälfte berechnet wurden. Für die Tri- und Tetramere wurde, wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, die Anwendung der *Counterpoise*-Methode nach *Turi* und *Dannenberg*<sup>[49]</sup> eingesetzt, d.h. Tri- bzw. Tetramere wurden jeweils in drei bzw. vier Monomereinheiten zerteilt. Eine genaue Auflistung der für die *Counterpoise*-Korrekturen verwendeten Fragmente ist dem Anhang zu entnehmen.

#### 3.1.1 Der BSSE von Dimeren mit Fünffachkoordination

Bei den Energien der Dimer-Strukturen mit fünffach koordiniertem Silicium, Germanium und Zinn fallen in allen Fällen ungewöhnlich hohe BSSE-Beiträge (vor allem auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau) auf, die sich, auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, in einer Größenordnung von  $\approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  bewegen. Bemerkenswert ist hier, daß für die Siliciumverbindungen (**2a**, **6a/b**, **9a/b**) durch die Counterpoise-Korrekturen die relativen Stabilitäten von Monomer und Dimer umgekehrt werden (dieser Effekt tritt bei den vorgestellten Germanium und Zinn Verbindungen nicht auf). Solche Phänomene sind in der Literatur<sup>[101, 102]</sup> bekannt, allerdings nicht in diesen Größenordnungen. Um die Korrektheit solch großer BSSE-Effekte zu überprüfen, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt:

- Singlepoint-Berechnungen auf HF/6-31G(d)-Niveau an **1** und **2a** resultierten in einem BSSE analoger Größenordnung (bei einer Dimerisierungsenergie von  $34,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf diesem Niveau beträgt der BSSE  $45,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), so daß evtl. Probleme des B3LYP-Funktional bei der Counterpoise-Korrektur der hier vorgestellten Systeme ausgeschlossen werden können.
- In einer Optimierungsreihe wurde der Abstand zwischen den Monomeren, ausgehend vom Dimer  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ , schrittweise vergrößert und die Restgeometrie optimiert. Für jeden dieser Schritte wurden Counterpoise-Korrekturen durchgeführt, um zu prüfen, ob der BSSE mit größerem Abstand tatsächlich gegen Null geht und die

Energie damit gegen den Wert zweier getrennter Monomere konvergiert. Die Optimierungsreihe bestätigt ein korrektes Verhalten des Systems bzw. der Counterpoise-Korrekturen in dieser Beziehung (vgl. hierzu Abbildung 2.73).

- Mit zunehmender Größe des verwendeten Basissatzes nimmt der BSSE erwartungsgemäß ab (vgl. diverse Energietabellen in Abschnitt 2).
- Ein Vergleich der Energien auf den verschiedenen verwendeten Niveaus (B3LYP/6-31G(d), Singlepoints mit B3LYP/cc-pVTZ und teilweise B3LYP/aug-cc-pVTZ) der fünffach koordinierten Silicium-, Germanium- und Zinn-Dimere sowie deren Übergangszuständen und den ebenfalls fünffach koordiniertes Silicium enthaltenden Übergangszuständen **13** und **17** ergibt in fast allen Fällen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der Energien auf den verschiedenen Niveaus.

Die oben genannten Ergebnisse bzw. Beobachtungen sowie die in Abschnitt 1.3.2 aufgeführten Energien sprechen alle dafür, daß für die Dimere und Übergangszustände, die fünffach koordiniertes Silicium, Germanium oder Zinn enthalten keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Überkorrektur der Counterpoise-Methode vorliegt. Auffallend ist die gute Korrelation der Energien auf B3LYP/cc-pVTZ- und ggf. B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau auch mit den B3LYP/6-31G(d)-Werten, da diese bei den für die Dimere **a** und **b** des Modellsystems [SiOMe(GlycH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nach CP2 korrigierten Energien relativ stark von den mit größeren Basissätzen erhaltenen Werten abweichen. Vor allem auch bei den oben erwähnten Fällen, in denen durch die Counterpoise-Korrektur eine Umkehr der relativen Stabilitäten hervorgerufen wird, zeigen die korrigierten Energien auf den verwendeten Niveaus eine gute Korrelation.

Die starke Basissatzabhängigkeit der unkorrigierten Energien scheint aufgrund dieser Korrelation größtenteils durch den BSSE verursacht zu werden.

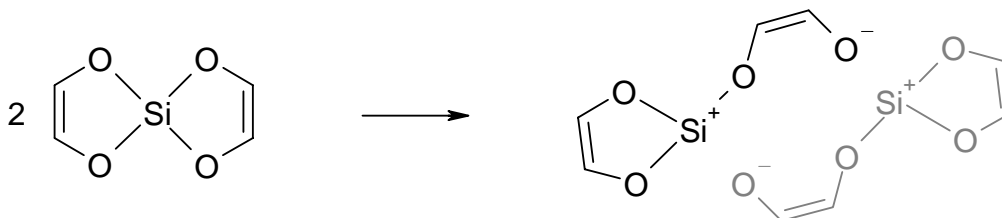
Die Übergangszustände zeigen hierbei in etwa das gleiche Verhalten wie die Dimere, d.h. relative große Unterschiede der Reaktionsbarrieren auf den unterschiedlichen Niveaus bei den unkorrigierten, sowie eine gute Korrelation der Energien für die BSSE-korrigierten Werte. Hierbei fallen jeweils negative Barrieren, d.h. relative Energien der Übergangszustände, die niedriger als die der jeweiligen Monomere sind, für **28b**, **31a** und **31b**, in allen Fällen auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, auf. Alle drei Reaktionsbarrieren zeigen auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau ein korrektes Verhalten.

### 3.1.2 Der BSSE von Dimeren mit Vierfachkoordination

Bei den Dimeren **2b**, **12** und **16**, die vierfachkoordiniertes Silicium enthalten, bewegt sich der berechnete BSSE in der gleichen Größenordnung wie für die fünffachkoordinierten Dimere. Dies entspricht nicht der Erwartung, da bei diesen Verbindungen der Abstand der Atome



beider Monomerfragmente zueinander größer ist und der BSSE daher niedriger ausfallen sollte. Eine Umkehr der relativen Stabilitäten Monomere/Dimer auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau wird hier für die Dimere **2b** und **16** beobachtet. Beide zeigen vor der BSSE-Korrektur eine exotherme, nach der Korrektur eine endotherme Dimerisierungsenergie. Da sowohl die korrigierten, als auch die unkorrigierten Energien auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d) und ggf. (**2b**) B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau exotherm sind, führt die Korrektur in diesen Fällen, im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.1.1 besprochenen Verbindungen, zu einer schlechteren Korrelation der Energien. Für diese Dimere und alle anderen Moleküle, die vierfach koordiniertes Silicium enthalten, ergeben sich z.T. recht große Abweichungen zwischen den Energien auf B3LYP/6-31G(d)- und B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau. Die unkorrigierten Energien zeigen keine gute, dennoch aber eine bessere Korrelation. Dieser Befund spricht bei diesen Verbindungen für eine Überkorrektur, zumindest auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau. Bestätigt wird dies durch die in Tabelle 1.1 angegebenen, für das Modell-Dimer **c** berechneten Dimerisierungsenergien. *Counterpoise*-Korrekturen nach CP1 oder CP2 liefern in diesem Fall teils stark unterschiedliche Ergebnisse. Bei Verwendung von größeren Basissätzen nähern sich die beiden Korrekturterme zwar einander an, die nach CP2 korrigierten sind allerdings von den nach CP1 korrigierten Energien etwa genauso weit entfernt wie die unkorrigierten Dimerisierungsenergien.



**Abbildung 3.1:** Zerteilung von Dimeren mit vierfachkoordiniertem Silicium für die *Counterpoise*-Korrekturen am Beispiel von **16**.

Für die schlechten Ergebnisse der *Counterpoise*-Korrekturen an diesen Systemen sind vermutlich zwei Gründe verantwortlich. Zum einen ist das Monomer-Fragment im Dimer gegenüber dem freien Monomer sehr stark verzerrt, so daß das Monomer-Fragment keine gute Referenz für das freie Monomer mehr darstellt. Zum anderen tritt, verursacht durch die starke Verzerrung, in den Monomer-Fragmenten des Dimers, formal jeweils eine negative Ladung an einem Sauerstoff-Atom auf (s. Abbildung 3.1), die durch die *Ghost*-Orbitale der *Counterpoise*-Rechnungen überstabilisiert wird<sup>[103]</sup>.

### 3.1.3 Der BSSE von Tri- und Tetrameren

Die Silicium-Verbindungen **18** und **19** sowie **20** und **21** enthalten alle Silicium ausschließlich in Vierfachkoordination. Auf die Behandlung des BSSE bei diesen Systemen trifft deshalb prinzipiell das in Abschnitt 3.1.2 erwähnte zu. Verdeutlicht wird dies, wenn man eine graphische Auftragung der Energien von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer eines Systems auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau einmal mit und einmal ohne BSSE-Korrekturen vergleicht. Als Beispiel sei hierzu das Diagramm der relativen Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (Abbildung 2.40) angeführt.

Die korrigierten Energien auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau führen hier, im Gegensatz zu den unkorrigierten Werten, zu einer starken Abweichung der Punkte vom erwarteten Verlauf (hier einer Geraden). Auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau ergeben sowohl die korrigierten wie auch die unkorrigierten Energien den erwarteten Verlauf. Dieser Sachverhalt tritt bei allen Auftragungen der Energien auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau in den Abschnitten 2.3.1.2 und 2.3.2.2 auf (s. Abbildungen 2.39, 2.40, 2.43 und 2.44). Auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau ergibt sich für alle Auftragungen qualitativ der erwartete Kurvenverlauf.

Bei den Zinn-Verbindungen  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  tritt an allen nicht endständigen Zinn-Atomen Sechsfach-, an den endständigen Zinn-Atomen Fünffachkoordination auf<sup>[92]</sup>. Eine Konsequenz dieser strukturellen Eigenschaft ist die im Vergleich zu den oben besprochenen Tri- und Tetrameren mit Silicium wesentlich geringere Verzerrung der Monomer-Fragmente gegenüber dem freien Monomer  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ . Aus diesem Grund sollten die in Abschnitt 3.1.2 diskutierten Probleme hier nicht oder nur relativ schwach ausgeprägt auftreten. Betrachtet man die in Abbildung 2.74 dargestellte Auftragung so ist erkennbar, daß die BSSE-korrigierten Energien auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau zwar nicht gut, aber (im Gegensatz zu den Silicium-Verbindungen) doch näherungsweise dem linearen Verlauf entsprechen, welchen die unkorrigierten Energien auf B3LYP/6-31G(d), sowie beide Sätze an Energien auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau zeigen. Die *Counterpoise*-Korrektur scheint hier also zumindest deutlich besser als für die Oligonere mit Silicium zu funktionieren. Inwiefern der dennoch recht hohe Unterschied zwischen korrigierten und unkorrigierten Energien ein Phänomen des BSSE bzw. der *Counterpoise*-Korrektur ist oder aber auf Basissatz-Effekte zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig festgestellt werden.

Einen Sonderfall stellen die Tri- und Tetramere mit Germanium dar. Hier treten zum einen ein Tri- und Tetramer mit Germanium in Fünffach- (**32a**, **33a**), zum anderen je ein Tri- und Tetramer mit Germanium in Sechsfachkoordination (**32b**, **33b**), mit Fünffachkoordination nur an den Kettenenden. *Counterpoise*-korrigierte und unkorrigierte Energien auf beiden verwendeten Niveaus zeigen sehr starke Unterschiede und auch qualitativ unterschiedliche Verläufe in den graphischen Auftragungen. Dieser Umstand macht eine Bewertung der *Counterpoise*-Korrekturen sowie eine Interpretation der Ergebnisse schwierig bis unmöglich. Theoretisch würde man für **32b** und **33b** ein besseres Funktionieren der *Counterpoise*-

Methode erwarten, da dort die Verzerrung der Monomereinheiten geringer ist und außerdem bei **32a** und **33a** an manchen Germanium-Atomen nur eine 4+1-Koordination auftritt, die zwischen Vier- und Fünffachkoordination liegt. Die erhaltenen Energien können dies jedoch nicht unbedingt bestätigen.

### 3.1.4 Alternativen

Als alternative Methode zur Korrektur des BSSE wurde versucht, den Monomerkomplex der beiden Monomere sowie hierfür den BSSE nach der oben beschriebenen Methode zu berechnen und diesen dann zur Korrektur der Energien des Übergangszustands und des Dimers zu verwenden. Dieses Vorgehen beinhaltet die Näherung, daß der BSSE über die gesamte Dimerisierung konstant bleibt. Dieses Verfahren führt zu augenscheinlich besseren Ergebnissen für die vierfach koordinierten Dimere **12** und **16**, die Dimerisierungsenergien auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau zeigen dann eine gute Übereinstimmung mit denen auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)- und ggf. B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau. Mit dieser Methode treten allerdings große Abweichungen der Energien zwischen den verschiedenen verwendeten Niveaus aller fünffach koordinierten Dimere und deren Übergangszustände, inkl. der Übergangszustände **13** und **17**, auf. Die Näherung des über den Reaktionsverlauf konstanten BSSE ist für diese Systeme offensichtlich ungeeignet. Dies wird klar, wenn man die Strukturen von Monomerkomplex, Übergangszustand und Dimer eines Systems miteinander vergleicht: Der Abstand der beiden Monomere bzw. Monomerfragmente nimmt vom Monomerkomplex über den Übergangszustand zum Dimer hin ab, was mit einer Zunahme des BSSE einhergehen sollte. Eine Nichtberücksichtigung dieser Tatsache, wie im Falle der oben beschriebenen Vorgehensweise, führt zu schlechteren Energiewerten. Die untenstehenden Tabellen geben einen Vergleich beider Methoden zur Korrektur des BSSE anhand der Dimerisierungen der Modellsysteme **1**, **11a** und **22**. Ein weiteres Problem dieses Weges zur Behandlung des BSSE der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ist, daß dieser für die Zinn-Systeme nicht angewendet werden kann. Da bei diesen die Dimerisierung ohne Barriere erfolgt, existiert kein Übergangszustand und damit auch kein Gasphasen-Komplex.

**Tabelle 3.1:** Relative Energien der Dimerisierung von **1**. Die linken Werte jeder Spalte entsprechen jeweils den Energien, bei denen für jeden der stationären Punkte der BSSE berechnet wurde. Bei den rechten Werten jeder Spalte wurde für jeden stationären Punkt der BSSE des Komplexes **4** benutzt. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	
	<b>1</b>	0,0	/ 0,0	0,0	/ 0,0	0,0
<b>4</b>	1,4	/ 1,4	1,6	/ 1,6	0,7	/ 0,7
<b>3a</b>	79,2	/ 55,5	76,7	/ 72,0	73,6	/ 70,5
<b>2a</b>	18,0	/ -16,4	6,7	/ -1,6	0,7	/ -3,4
<b>3b</b>	21,0	/ -16,8	7,0	/ -3,1	0,0	/ -4,6
<b>2b</b>	3,5	/ -40,3	-23,4	/ -36,9	-34,3	/ -38,9

**Tabelle 3.2:** Relative Energien der Dimerisierung von **11a**. Die linken Werte jeder Spalte entsprechen jeweils den Energien, bei denen für jeden der stationären Punkte der BSSE berechnet wurde. Bei den rechten Werten jeder Spalte wurde für jeden stationären Punkt der BSSE des Komplexes **14** benutzt. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	
	<b>11a</b>	0,0	/ 0,0	0,0	/ 0,0	0,0
<b>14</b>	5,6	/ 5,6	4,2	/ 4,2	3,5	/ 3,5
<b>13</b>	57,4	/ 44,7	57,0	/ 54,5	54,8	/ 53,1
<b>12</b>	-6,3	/ -37,5	-26,4	/ -35,3	-33,0	/ -37,6

**Tabelle 3.3:** Relative Energien der Dimerisierung von **22**. Die linken Werte jeder Spalte entsprechen jeweils den Energien, bei denen für jeden der stationären Punkte der BSSE berechnet wurde. Bei den rechten Werten jeder Spalte wurde für jeden stationären Punkt der BSSE des Komplexes **25** benutzt. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	
	<b>22</b>	0,0	/ 0,0	0,0	/ 0,0	0,0
<b>25</b>	-5,1	/ -5,1	-4,1	/ -4,1	-3,9	/ -3,9
<b>24</b>	37,1	/ 19,8	42,4	/ 37,6	42,4	/ 40,9
<b>23</b>	-24,5	/ -59,2	-25,5	/ -34,6	-28,5	/ -31,1

Ein weiterer Weg, die Problematik des BSSE zu umgehen, wäre mittels einer Reihe von, mit den  $cc-nVTZ$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) Basissätzen von *Dunning* berechneten, Energien an das Basissatz-Limit zu extrapolieren<sup>[104]</sup>. Die so erhaltenen Energien wären BSSE-frei. Dieses Vorgehen ist allerdings ebenfalls problembehaftet: Es ist bekannt, daß die Hartree-Fock- und die Korrelationsenergie mit unterschiedlichen Raten an das Basissatz-Limit konvergieren. Daher werden bei dieser Vorgehensweise gewöhnlich der Hartree-Fock- und der Korrelationsanteil der Energie getrennt behandelt. Beide Energien werden unter Verwendung verschiedener Parameter extrapoliert. Dieses Verfahren wird üblicherweise nur für Hartree-Fock oder Post-Hartree-Fock-Methoden wie z.B.  $MP_n$ , CISD, CASSCF o.ä. eingesetzt. Für diese Post-Hartree-Fock-Methoden lassen sich der Hartree-Fock- und der Korrelationsanteil der Energie problemlos separieren, die zur Extrapolation benötigten Parameter sind in der Literatur bekannt<sup>[105]</sup>. Bei Dichtefunktionalmethoden entsteht das Problem, daß die Energie

nicht ohne weiteres in Hartree-Fock- und Korrelationsanteile aufgespalten werden kann. Es wäre zwar denkbar, DFT-Energien dennoch auf diese Weise zu extrapolieren, die entsprechenden Parameter, die für ein solches Vorgehen benötigt würden, sind jedoch nicht bekannt. Ein weiteres Problem stellt die Ungültigkeit des Variationsprinzips für DFT-Methoden dar: Dies bedeutet, daß, im Gegensatz zu Hartree-Fock- und Post-Hartree-Fock-Methoden, mit DFT-Methoden berechnete Energien niedriger als die exakte Energie sein können<sup>[106]</sup>.

### 3.1.5 Fazit

Die Behandlung des BSSE für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme stellt ein Problem dar. Während bei allen Übergangszuständen und den Dimeren mit Fünffachkoordination gute Resultate der *Counterpoise*-Methode angenommen werden können, ist dies bei allen Verbindungen mit Vierfachkoordination (Dimere, Tri- und Tetramere) nicht der Fall. Eine strikte Separierung und getrennte Behandlung von Systemen mit Vier- und Fünffachkoordination ist aufgrund des Auftretens beider Arten von Verbindungen auf den gleichen Potentialflächen nicht möglich. So ist beispielsweise das Dimer **2a** eine Zwischenstufe zur Bildung von **2b**, weiterhin weisen die Übergangszustände für die Bildung von **12** und **16** Fünffachkoordination auf. Das Verwenden einer großen Basis wie z.B. aug-cc-pVTZ oder größer, mit welcher der BSSE minimiert würde, ist bei Tri- und Tetrameren sowie allen Dimeren mit größeren Liganden als Ethylenglykol mit einem sinnvollen Rechenzeitaufwand nicht möglich. Der alternative Weg, den BSSE über den BSSE des jeweiligen Gasphasen-Komplexes anzunähern, liefert zwar für Verbindungen mit Vierfachkoordination bessere, für Verbindungen mit Fünffachkoordination, die die Mehrheit der hier vorgestellten Systeme ausmachen, allerdings schlechtere Ergebnisse. Darüber hinaus wäre diese Methode bei Zinn-Systemen nicht anwendbar.

Letztlich bleibt eine Gegenüberstellung BSSE-korrigierter und nicht korrigierter Energien. Besonders im Falle der Vierfachkoordinierten Systeme können und sollten diese beiden Energiewerte als Ober- und Untergrenze der tatsächlichen Energie angesehen werden. Beim Übergang zu größeren Basissätzen wird dieses Intervall zumindest kleiner.

## 3.2 Dimerisierung spirocyclischer Kiesel- und Germaniumsäureester sowie Tetraalkoxystannane

Die Dimerisierung spirocyclischer Verbindungen des Typs  $ML_2$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ) zu Dimeren  $[ML_2]_2$  mit den Atomen  $M$  in Fünffachkoordination verläuft für Silicium, Germanium und

Zinn von strukturell analogen Edukten zu wiederum strukturell analogen Produkten. Die Dimerisierungsenergien unterscheiden sich in den drei Fällen jedoch gravierend: Für Silicium ergibt sich, je nach Ligand, eine schwach endotherme Energiebilanz, die Ausbildung einer fünften Koordination am Silicium ist für derartige System energetisch also ungünstig. Beim Germanium führt die Dimerisierung zu exothermen Produkten, im Falle des Zinns sind die Dimere im Vergleich zu den Monomeren wesentlich stärker exotherm. Eine zentrale Frage ist deshalb, warum die gleiche Reaktion für drei Elemente der IV. Hauptgruppe zu so unterschiedlichen Reaktionsenergien führt.

Anmerkung: Da sich die im folgenden Abschnitt angestellten Betrachtungen ausschließlich auf Verbindungen mit Fünffachkoordination beziehen, werden hierzu nur BSSE-korrigierte Energien herangezogen.

### 3.2.1 Dimere mit Silicium, Germanium, Zinn — ein Vergleich

#### 3.2.1.1 Ringspannung, Bindungsordnung und -polarität

*Frye*<sup>[89]</sup> stellte eine hohe Ringspannung bei spirocyclischen Silicium-Verbindungen mit 1,2-Diolaten, also bei Bildung von Chelat-Fünfringen, fest. Er beschreibt diese Ringspannung als Ursache, weshalb derartige Systeme leicht stabile fünffach koordinierte Verbindungen bilden, da so ein Teil der Ringspannung verloren werden kann. *Müller* und *Heinrich*<sup>[107]</sup> berichten ebenfalls von einer leichten Bildung von Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium aus spirocyclischen Kieselsäureestern und Alkoholaten. Bei der Umsetzung von Orthokieselsäureestern mit Alkoholaten beobachten sie keine Reaktion. In allen in den Kapiteln 2.2, 2.5 und 2.8 beschriebenen Dimer-Strukturen mit fünffachkoordiniertem M (M = Si, Ge, Sn) wird eine verlängerte M-O-Bindung beobachtet. Diese führt bei der Bildung der Dimeren ebenfalls zum Verlust an Ringspannung. Obwohl in allen für Silicium beschriebenen Fällen die Dimerisierung ein endothermer Prozeß ist, ist dies vielleicht ein Grund, warum solche Strukturen überhaupt beobachtet werden.

Während der Verlust an Ringspannung bei der Dimerisierung sicherlich einen Gewinn an Energie zur Folge hat und damit einen Einfluß auf die Tendenz zur Dimerisierung ausübt, können damit weder die stark exotherme Reaktionsenergie der Tetraalkoxystannane noch die endotherm verlaufenden Dimerisierungen der Kieselsäureester erklärt werden.

Als weitere Möglichkeit, die unterschiedlichen Dimerisierungsenergien zu erklären, wurden die Bindungsordnungen der M-O-Bindungen für die Dimere  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ , und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  betrachtet: Höhere Bindungsordnungen bedeuten höhere kovalente Anteile bei den Bindungen, bei niedrigeren Bindungsordnungen ist eine Abnahme des kovalenten unter Zunahme des ionischen Anteils einer Bindung möglich.

Vergleicht man allerdings die in Tabelle 2.3, Tabelle 2.4, Tabelle 2.30 und Tabelle 2.40 angegebenen Bindungsordnungen, so stellt man keinen gravierenden Unterschied zwischen der Silicium-, Germanium- und der Zinnverbindung fest. Da die Bindungsenergien von M-O-Bindungen für  $M = \text{Si, Ge und Sn}$  vom Silicium zum Zinn hin abnehmen<sup>[108]</sup>, kann dies keinesfalls den Verlauf der Dimerisierungsenergien erklären.

Die Differenz der Partiaalladungen M-O der jeweiligen Bindungen sollte ein gewisses Maß für die Polarität und damit den ionischen Anteil der Bindungen geben. Ein Vergleich Si, Ge, Sn zeigt, daß die Ladungsdifferenzen bei Germanium gegenüber Silicium und auch Zinn abnehmen, die Germanium-Atome des Dimers  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  haben eine niedrigere Partiaalladung als die Silicium- und Zinn-Atome in den entsprechenden Dimeren. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß Germanium eine höhere Elektronegativität als Silicium oder Zinn besitzt. Für das Zinn-Dimere beobachtet man verglichen mit Silicium als auch Germanium leicht polarere M-O-Bindungen. Der große Unterschied der Dimerisierungsenergien kann dadurch jedoch ebenfalls nicht bewirkt werden.

**Tabelle 3.4:** Differenz der NPA-Partiaalladungen M-O ( $q_M - q_O$ ) der angegebenen M-O-Bindungen der Dimere  $[\text{M}(\text{EthgH}_{-2})_2]_2$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ). Für diese Aufstellung wurden die auf B3LYP//aug-cc-pVTZ/B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechneten Partiaalladungen verwendet.

Bindung	Differenz der Partiaalladungen M-O		
	Si	Ge	Sn
1-3	3,37	3,30	3,62
1-5	3,34	3,28	3,56
1-7	3,35	3,28	3,56
1-9	3,35	3,28	3,56

### 3.2.1.2 Deformationsenergie kontra Resonanzenergie

Zur weiteren und genaueren Untersuchung der Gründe für die Tendenz zur Dimerenbildung und die Unterschiede in den Reaktionsenergien wurde die Dimerisierungsreaktion aus einem völlig anderen Blickwinkel betrachtet: Bei der Bildung des Dimers aus zwei Monomeren müssen sich die Monomere im Reaktionsverlauf verformen, bis sie die Geometrie, in der sie im fertig ausgebildeten Dimer vorliegen, eingenommen haben. Die als Dimerisierungsenergie resultierende Differenz der Energie des Dimers abzüglich der Energie zweier getrennter Monomere kann demnach in zwei Teile separiert werden: Zum einen die *Deformationsenergie*, also die Energie, die aufgewendet werden muß, um beide Monomere zu der im Dimer vorliegenden Geometrie zu deformieren. Den anderen Beitrag liefert die *Resonanzenergie*, also der Energiegewinn, welcher durch die Wechselwirkung der beiden Monomerhälften des Dimers miteinander frei wird. Ähnliche Überlegungen wurden bereits in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts von *Morokuma* und *Kitaura*<sup>[109, 110]</sup> zur

Abschätzung von Reaktionsbarrieren angestellt. In der VB-Theorie werden ebenfalls ähnliche Konzepte zur Bestimmung von Barrieren benutzt<sup>[111]</sup>.

Die Deformationsenergie errechnet sich aus der Differenz zwischen der Energie eines Monomers in Dimergeometrie und der Energie eines freien Monomers:

$$E_{\text{Deformation}} = E_{\text{Monomer, deformiert}} - E_{\text{Monomer}}$$

Die Resonanzenergie ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned} E_{\text{Resonanz}} &= E_{\text{Deformation}} - E_{\text{Dimerisierung}} \\ &= 2 \cdot (E_{\text{Monomer, deformiert}} - E_{\text{Monomer}}) - (E_{\text{Dimer}} - 2 \cdot E_{\text{Monomer}}) \\ &= 2 \cdot E_{\text{Monomer, deformiert}} - 2 \cdot E_{\text{Monomer}} - E_{\text{Dimer}} + 2 \cdot E_{\text{Monomer}} \\ &= 2 \cdot E_{\text{Monomer, deformiert}} - E_{\text{Dimer}} \end{aligned}$$

In Tabelle 3.5 sind die genauen Werte für die Deformations- und Resonanzenergien aufgeführt. Man erkennt deutlich, daß die Deformationsenergie für das Silicium-Dimer sehr groß ist ( $\approx 535 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und zum Zinn hin drastisch abnimmt (auf  $\approx 210 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Deformation der Monomere zur Dimergeometrie wird also in der Reihe Silicium, Germanium, Zinn wesentlich leichter. Der Grund hierfür dürfte die Zunahme der Atomgröße sein: Eine Deformation der Molekülgeometrie um ein Atom sollte um so leichter sein, je größer dieses ist. Vor allem wenn, wie in diesem Fall, eine zusätzliche Koordination an das Zentral-Atom ausgebildet wird, geht dies für ein größeres Atom wesentlich leichter von statten, da dieses eine größere Oberfläche besitzt und so um das Atom mehr Platz vorhanden ist.

Die Resonanzenergien nehmen von Silicium zu Zinn ebenfalls ab, von  $\approx 530 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Si) auf  $\approx 335 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Sn). Dies deckt sich mit der Tatsache, daß die Bindungsenergien für M-O Bindungen vom Silicium zum Zinn hin ebenfalls abnehmen<sup>[108]</sup>. Die Resonanzenergien fallen jedoch wesentlich weniger drastisch ab als die Deformationsenergien. In Bezug auf die Deformationsenergien ist der Unterschied Si-Ge um ca.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  größer als der Unterschied Ge-Sn. Im Falle der Resonanzenergien sind beide Unterschiede etwa gleich groß, Germanium liegt also genau zwischen Silicium und Zinn.

Mit diesem Modell können also sowohl die Dimerisierungsenergien an sich als auch die verschiedenen Dimerisierungsenergien für die Dimere mit Silicium, Germanium und Zinn schlüssig erklärt werden. Auch die größere Differenz der Dimerisierungsenergien zwischen Germanium und Zinn im Vergleich zum Unterschied zwischen Silicium und Germanium wird durch den Vergleich der Deformations- und Resonanzenergien plausibel.



**Tabelle 3.5:** Deformations- und Resonanzenergien der Dimere  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ . Zur Berechnung der Resonanzenergien wurden jeweils nicht-nullpunktskorrigierte Dimerisierungsenergien verwendet. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

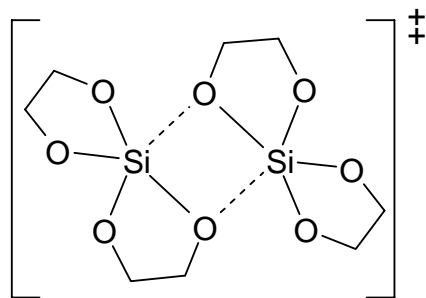
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
<b><math>[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]</math></b>			
$E_{\text{Deformation}}$	267,3	268,8	267,6
$2 \cdot E_{\text{Deformation}}$	534,7	537,6	535,3
$E_{\text{Resonanz}}$	523,4	537,5	541,2
<b><math>[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]</math></b>			
$E_{\text{Deformation}}$	190,9	202,3	202,5
$2 \cdot E_{\text{Deformation}}$	381,8	404,6	405,1
$E_{\text{Resonanz}}$	412,2	435,9	439,5
<b><math>[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]</math></b>			
$E_{\text{Deformation}}$	103,4	106,5	107,7
$2 \cdot E_{\text{Deformation}}$	206,7	212,9	215,4
$E_{\text{Resonanz}}$	330,7	339,2	344,6

Die Stabilisierung der Dimere von Kieselsäure-Catechol-estern (**12** bzw. **16**, also Dimeren mit vierfach koordiniertem Silicium) gegenüber denen von Estern der Kieselsäure mit einfachen 1,2-Diolaten (also Dimeren mit fünffach koordiniertem Silicium) kann mit Hilfe der Ringspannung erklärt werden: Bei ersteren bildet sich im Dimer ein Oxasilacyclodecan, bei letzteren ein  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Vierring aus. Für Catecholester wird bei der Dimerisierung deshalb wesentlich mehr ungünstige Ringspannung abgebaut, so daß sie eine Stabilisierung gegenüber den Monomeren aufweisen.

### 3.2.2 Die Übergangszustände der Dimerisierung

#### 3.2.2.1 Vergleich zwischen Silicium, Germanium und Zinn am Beispiel des Dimers $[\text{M}(\text{EthgH}_{-2})_2]_2$

Auch zur Erklärung der Geometrien der Übergangszustände und der Aktivierungsenergien kann das in Abschnitt 3.2.1.2 vorgestellte Modell herangezogen werden. Dieses wurde ursprünglich sogar zur Abschätzung von Reaktionsbarrieren entwickelt (s. Abschnitt 3.2.1.2). Bei der Betrachtung des Übergangszustandes  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**) und aller anderen Übergangszustände bzgl. der Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäureester fällt zunächst auf, daß diese nicht die ursprünglich erwartete Inversionssymmetrie zeigen:



**Abbildung 3.2:** Theoretisch denkbarer, inversionssymmetrischer Übergangszustand für die Dimerisierung zweier Monomere  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ , bei dem beide Si-O-Bindungen zeitgleich gebildet werden.

Der Grund hierfür liegt in der sehr hohen Deformationsenergie spirocyclischer Kieselsäureester: Um einen derartigen Übergangszustand, in dem beide Silicium-Atome schon fünffach koordiniert vorliegen, zu bilden, müßten sich beide Monomere stark verbiegen, was einen sehr hohen Energieaufwand bedeuten würde. Die tatsächliche Struktur der Übergangszustände weist dagegen keine  $C_i$ -Symmetrie und nur ein Silicium-Atom in Fünffachkoordination auf. Dies bedeutet, daß nur ein Monomer stark deformiert werden muß, das andere wird lediglich relativ schwach verformt. Insgesamt betrachtet resultiert so eine wesentlich niedrigere Deformationsenergie und damit eine niedrigere Reaktionsbarriere. Die in Tabelle 3.6 angegebenen Werte bestätigen die unterschiedlich starke Deformationsenergie der beiden Monomere des Übergangszustands  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**).

Das Dimer  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  (**23**) und alle anderen, in Abschnitt 2.5 besprochenen Dimere spirocyclischer Germaniumsäureester sind, im Gegensatz zu den Dimeren der Kieselsäureester, energetisch günstiger als zwei Monomere. Der Übergangszustand  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**24**) sowie die anderen Übergangszustände mit Germanium ähneln in ihrer Geometrie den Edukten deutlich mehr als die Übergangszustände der Kieselsäureester. Dies entspricht dem *Hammond-Postulat*<sup>[112]</sup>, welches besagt, daß der Übergangszustand immer der instabileren Spezies ähnelt.

Allgemein beobachtet man für die Dimerisierung der Germaniumsäureester niedrigere Reaktionsbarrieren als bei den Kieselsäureestern. So ist die Aktivierungsenergie von **24** z.B. um ca.  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als die von **3a**. Bei der Dimerisierung von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$  tritt der erstaunliche Fall auf, daß beide Monomere völlig ohne Barriere zum Dimer  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  (**2a**) reagieren. Auch diese Befunde können mit dem Modell der Deformations- und Resonanzenergien erklärt werden. Tabelle 3.6 zeigt die entsprechenden Energien der Übergangszustände  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**) und  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**24**).

**Tabelle 3.6:** Deformations- und Resonanzenergien der Übergangszustände  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  und  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$ . Zur Berechnung der Resonanzenergien wurden jeweils nicht-nullpunktskorrigierte Aktivierungsenergien verwendet. Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)
$[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$			
$E_{\text{Deformation}}$ (Monomer 1)	124,2	124,9	125,2
$E_{\text{Deformation}}$ (Monomer 2)	61,5	60,7	60,0
$\Sigma E_{\text{Deformation}}$	185,7	185,6	185,3
$E_{\text{Resonanz}}$	111,0	113,4	116,2
$[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$			
$E_{\text{Deformation}}$ (Monomer 1)	38,1	42,1	42,3
$E_{\text{Deformation}}$ (Monomer 2)	15,9	18,5	18,6
$\Sigma E_{\text{Deformation}}$	54,0	60,6	60,9
$E_{\text{Resonanz}}$	20,0	21,3	21,6

Deutlich ist wieder die wesentlich größere Deformationsenergie des Kieselsäure- im Vergleich zum Germaniumsäureester zu erkennen. Im Falle der Übergangszustände tragen zwei Faktoren zu dieser Differenz bei: Einerseits die generell niedrigere Deformationsenergie der Germaniumsäureester (s. Abschnitt 3.2.1.2), andererseits ist der Übergangszustand  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**24**) deutlich Edukt-ähnlicher als  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**), so daß die Monomere in **24** darüber hinaus weniger stark deformiert sind als die in **3a**. Auch die Resonanzenergie ist für **24** geringer, hier spielen wieder beide soeben erwähnten Faktoren eine Rolle: Zum einen die generell niedrigere Resonanzenergie (s. Abschnitt 3.2.1.2), zum anderen der größere Abstand der Monomere im Übergangszustand.

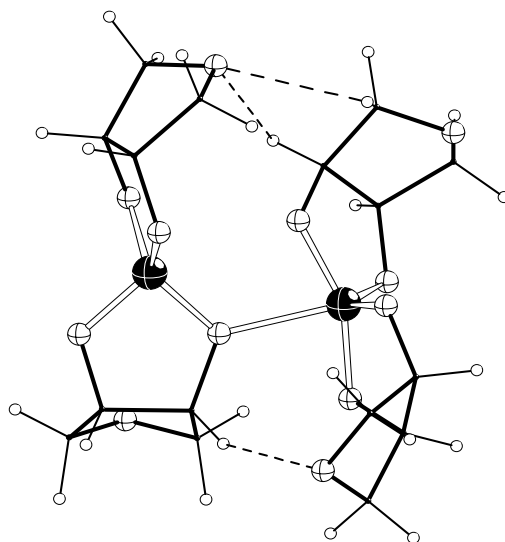
Wiederum erklärt die drastische Abnahme der Deformationsenergie im Vergleich zum weniger starken Abfall der Resonanzenergie die resultierenden Energien, also die niedrigeren Barrieren der Germanium-Übergangszustände. Für die Bildung des Dimers  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  existiert, wie bereits erwähnt, kein Übergangszustand. Auch diese Tatsache kann durch Betrachtung der in Tabelle 3.6 angegebenen Energien plausibel gemacht werden: Da die Dimerisierungsenergie für das Zinn-Dimer noch beträchtlich exothermer ist als für das Germanium-Dimer, müßte ein potentieller Übergangszustand gemäß dem *Hammond-Postulat*<sup>[112]</sup> noch Edukt-ähnlicher sein als  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**24**). Diese Gegebenheit ist, zusammen mit der allgemein noch niedrigeren Deformationsenergie für spirocyclische Tetraalkoxystannane, für das Verschwinden der Reaktionsbarriere verantwortlich: Für die spirocyclischen Tetraalkoxystannane wird so ein Punkt erreicht, an dem für den potentiellen Übergangszustand der Betrag der Resonanzenergie den der Deformationsenergie übersteigt, so daß kein Sattelpunkt auf der Potentialfläche mehr auftritt.

Weiterhin lassen die Deformationsenergien in Tabelle 3.6 die zu Beginn dieses Abschnitts erwähnte unterschiedlich starke Deformationsenergie der beiden Monomere des Übergangszustands  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]^\ddagger$  (**3a**) erkennen.

### 3.2.2.2 Einfluß des Liganden auf die Struktur des Übergangszustandes

Alle vorgestellten Übergangszustände für die Dimerisierung spirocyclischer Kieselsäure- (**3a**, **7a/b**, **10a/b**) und Germaniumsäureester (**24**, **28a/b**, **31a/b**) zu Dimeren mit fünffach koordiniertem Silicium bzw. Germanium weisen jeweils die gleiche Grundstruktur auf. Dennoch ergeben sich, meist abhängig vom Liganden, leichte strukturelle Unterschiede, diese werden im Folgenden kurz diskutiert.

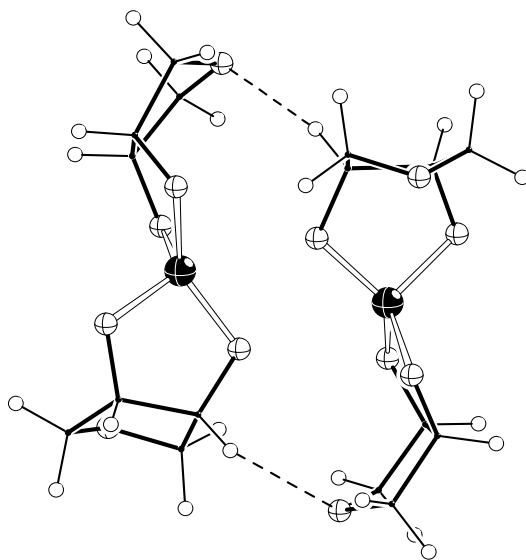
Der Übergangszustand **7b** zeigt eine, im Vergleich zu **7a** und auch **3a** stärkere Verdrehung der beiden Monomereinheiten gegeneinander. Dies kann als Folge des sterischen Einflusses der Cyclopentanringe gedeutet werden. Während diese in **7a** quasi jeweils in die entgegengesetzte Richtung zeigen, weisen sie in **7b** aufeinander zu. Um einer ungünstigen sterischen Wechselwirkung auszuweichen, verdrehen sich die beiden Monomere stärker gegeneinander. Der gleiche Effekt sollte auch bei den Übergangszuständen **10a/b** zu beobachten sein, hier findet man aber ein anderes Verhalten vor: Anstelle einer Verdrehung weicht **10b** der ungünstigen Wechselwirkung durch eine Verlängerung der Si-O-Abstände der im Reaktionsverlauf zu bildenden Bindungen aus. Dies mag für dieses System günstiger sein, da so Wechselwirkungen der Ringsauerstoff-Atome zweier Oxolanringe zu Wasserstoff-Atomen von leicht polarisierten C-H-Bindungen ermöglicht werden. Die O-H-Abstände liegen zwischen ca. 2,5 Å und 2,7 Å:



**Abbildung 3.3:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **10b** (B3LYP/6-31G(d), Si: schwarz; O: weiß, groß; C: als Verbindungspunkte; H: weiß, klein). Die O...H-Wechselwirkungen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Der gleiche Effekt läßt sich für die Übergangszustände der Germanium-Dimere beobachten: Im Übergangszustand **28b** sind die beiden Monomere gegenüber **28a** und **24** stärker gegeneinander verdreht. **31b** weicht der sterisch ungünstigen Wechselwirkung ebenfalls nicht durch Verdrehung, sondern durch eine Verlängerung der Ge-O-Abstände aus. Auch hier

bilden sich wieder Wechselwirkungen der Ringsauerstoff-Atome zweier Oxolanringe mit Wasserstoff-Atomen aus. Die O...H-Abstände betragen hier ca. 2,2 Å und 2,7 Å:



**Abbildung 3.4:** DIAMOND<sup>[68]</sup>-Darstellung von **31b** (B3LYP/6-31G(d), Ge: schwarz; O: weiß, groß; C: als Verbindungspunkte; H: weiß, klein). Die O...H-Wechselwirkungen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

### 3.3 Untersuchungen zur Polymerisation am Modell oligomerer Verbindungen

Für die Systeme  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$ ,  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_n]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  ergibt die Auftragung der Stabilisierung pro Monomereinheit gegen den Polymerisationsgrad eine abfallende, konvergierende Kurve (s. Abschnitt 2.3.1.2, 2.3.2.2 und 2.8). Daher sollte es möglich sein, durch die berechneten Punkte für Mono-, Di-, Tri- und Tetramer eine Funktion zu legen, um zu ermitteln, gegen welchen Wert die Stabilisierung pro Monomer bei Vergrößerung der Kettenlänge, also bei der Polymerisation, konvergiert.

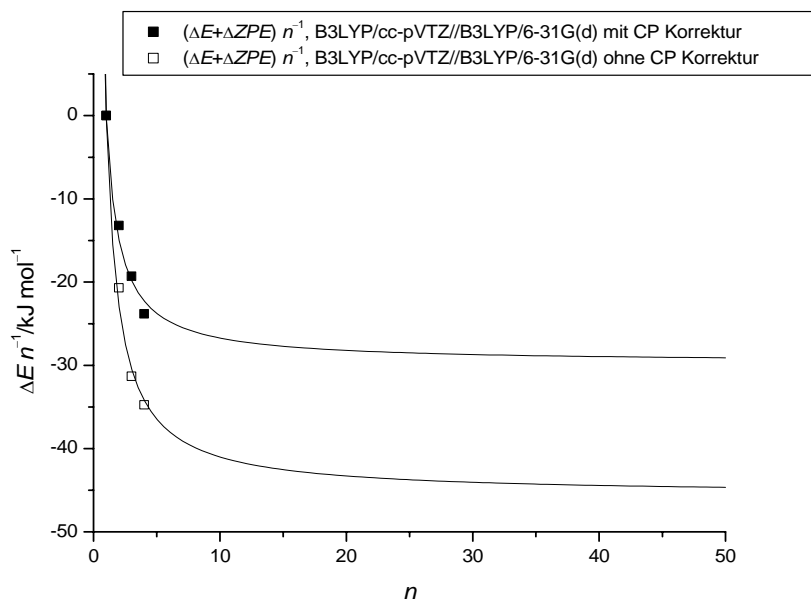
Bei der Polymerisation werden bei den Systemen  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  und  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_n]$  jeweils beide Chelatfünfringe jeder Monomereinheit geöffnet. Dies sollte mit einem Energiegewinn durch Verlust von Ringspannung und Einstellung günstigerer Konformationen einher gehen. An den beiden Monomereinheiten der Endgruppen bleibt jeweils ein Chelatfünfring erhalten. Für einen Fit zur Extrapolation wurde deshalb folgende Funktion angesetzt:

$$\frac{\Delta E}{n} = \frac{A \cdot (2n - 2)}{n}$$

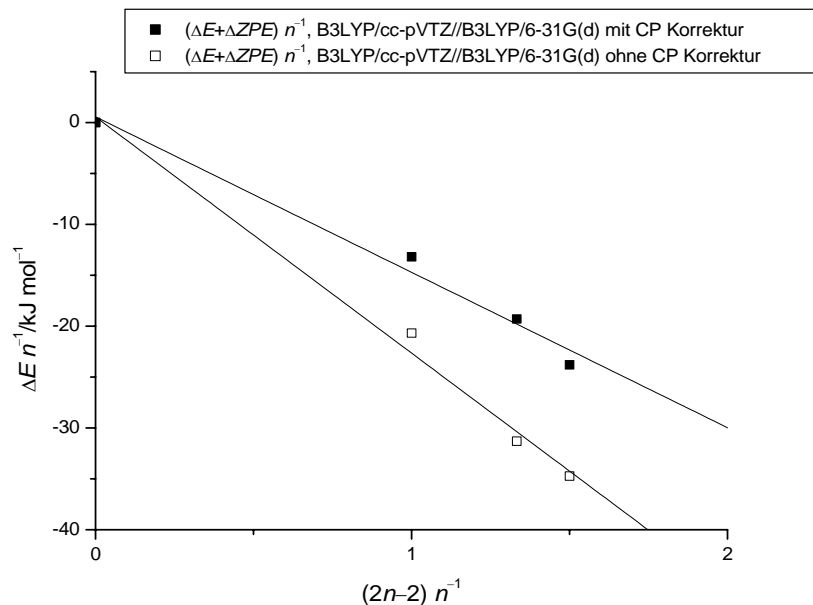
mit:

- $A$ : durch Öffnung eines Chelatfünfringes erzielter Energiegewinn und
- $n$ : Anzahl der Monomereinheiten bzw. Polymerisationsgrad.

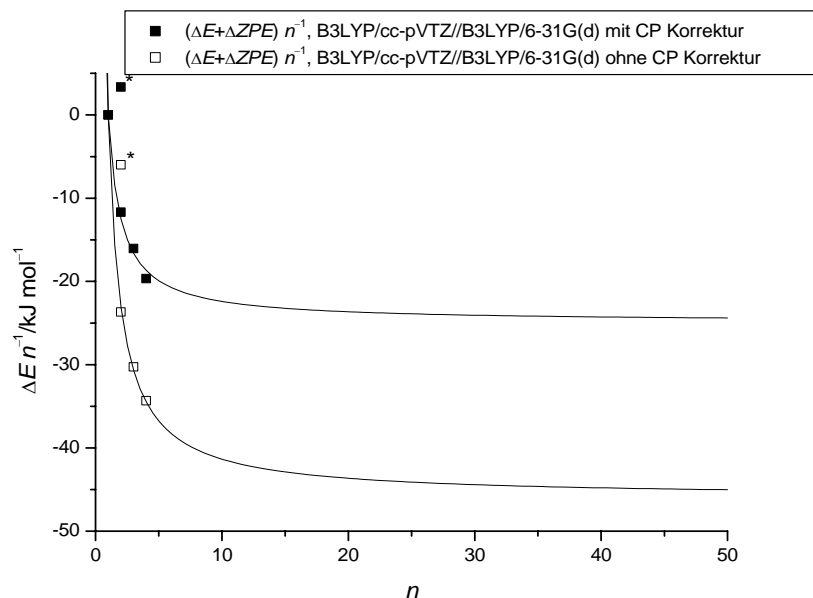
Der Parameter  $A$  wurde für jedes System individuell gefittet. Der Fit wurde jeweils sowohl für die unkorrigierten, als auch für die *Counterpoise*-korrigierten Energien durchgeführt. Gemäß 3.1 sollten die beiden Werte als Ober- und Untergrenze der tatsächlichen Energie betrachtet werden. Abbildung 3.5 und Abbildung 3.7 zeigen die Ergebnisse für die Systeme  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  und  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_n]$ . Die Abweichung des Dimers **2a** im System  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  von der gefitteten Kurve läßt deutlich erkennen, daß die Fünffachkoordination der Silicium-Atome einen energetischen Nachteil gegenüber dem Dimer **2b** darstellt.



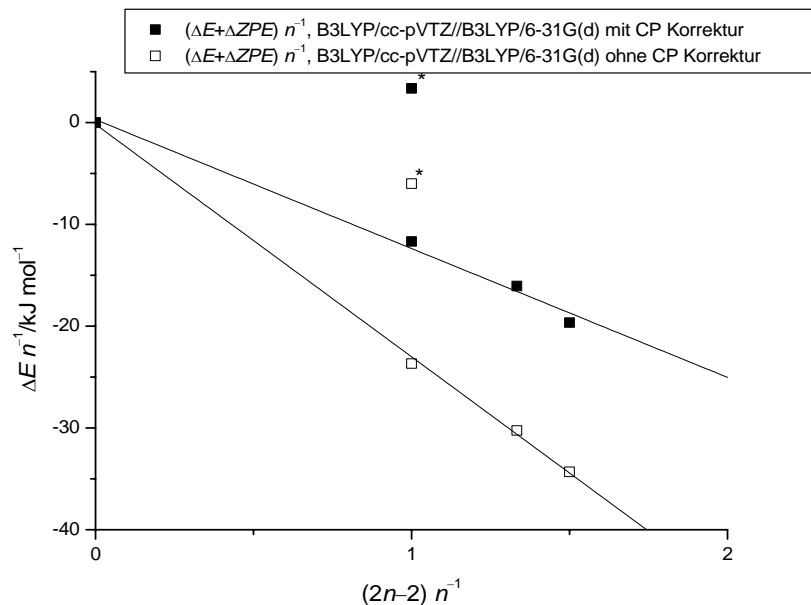
**Abbildung 3.5:** Extrapolation der relativen Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Extrapolation wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -14,84272$ ,  $\chi^2 = 1,78564$ ;  $R^2 = 0,9833$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -22,78007$ ,  $\chi^2 = 1,85233$ ;  $R^2 = 0,9924$ ) durchgeführt.



**Abbildung 3.6:** Linearisierte Auftragung der relativen Energien von **11a**, **12**, **18** und **19** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $(2n-2) n^{-1}$ . Die lineare Regression wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -15,27148$ , Achsenabschnitt:  $0,56236$ ;  $R^2 = 0,9844$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -23,19978$ , Achsenabschnitt:  $0,55049$ ;  $R^2 = 0,9929$ ) durchgeführt.



**Abbildung 3.7:** Extrapolation der relativen Energien von **1**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $n$ . Die Extrapolation wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -12,44202$ ,  $\chi^2 = 0,61500$ ;  $R^2 = 0,99157$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -22,96978$ ,  $\chi^2 = 0,21918$ ;  $R^2 = 0,99907$ ) durchgeführt. Zum Fitten der Funktion wurde das Dimer **2a** (hier jeweils mit einem \* gekennzeichnet) nicht berücksichtigt.

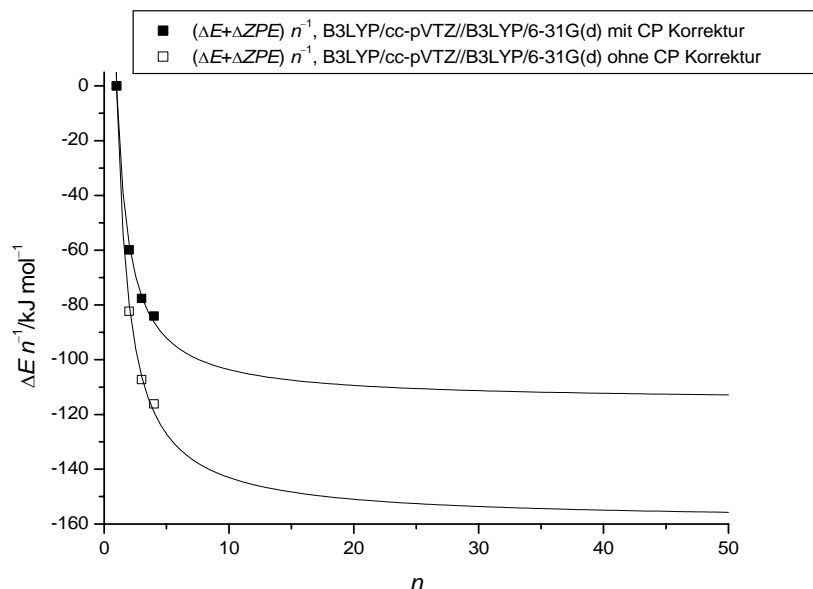


**Abbildung 3.8:** Linearisierte Auftragung der relativen Energien von **1**, **2b**, **20** und **21** (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $(2n-2) n^{-1}$ . Die lineare Regression wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -12,66427$ , Achsenabschnitt:  $0,2915$ ;  $R^2 = 0,9920$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -22,83264$ , Achsenabschnitt:  $-0,17986$ ;  $R^2 = 0,9991$ ) durchgeführt. Für die Regression wurde das Dimer **2a** (hier jeweils mit einem \* gekennzeichnet) nicht berücksichtigt.

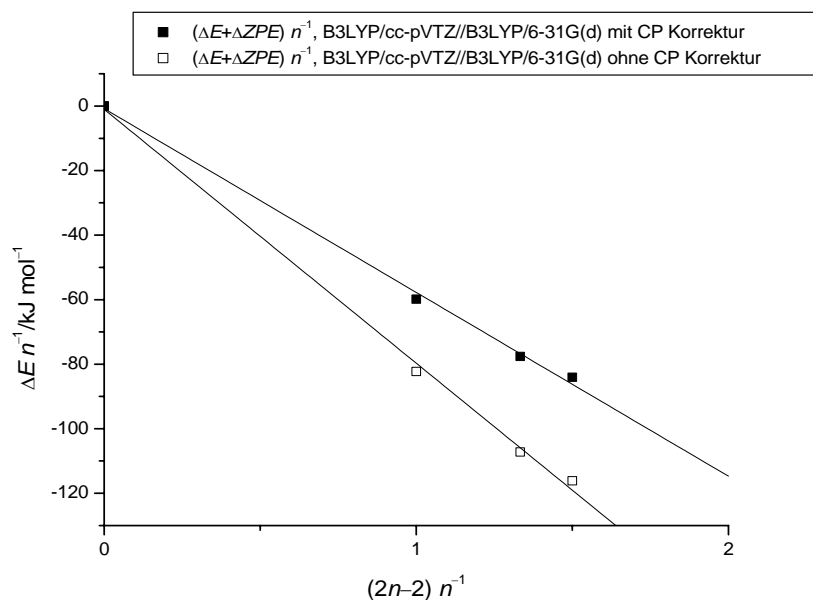
Das Monomer  $\text{Si}(\text{end})_2$  ist gespannter als das Monomer  $\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2$ , bei der Ringöffnung wird daher mehr Energie frei (s. Abschnitt 2.3.3). Die Stabilisierung pro Monomer aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad konvergiert daher für das System  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_n]$  gegen einen niedrigeren Energiewert ( $\approx -45 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die unkorrigierten,  $\approx -30 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die *Counterpoise*-korrigierten Energien) als für das System  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  ( $\approx -45 \text{ kJ mol}^{-1}$  (unkorrigiert),  $\approx -25 \text{ kJ mol}^{-1}$  (korrigiert)). Die Tendenz zur Polymerisation ist für Kieselsäure-Catechol-Ester also etwas ausgeprägter als für Kieselsäureester von einfachen Diolen.

Das System  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  zeigt bei der Polymerisation keine Öffnung der Chelatfünfringe. Stattdessen bilden sich, im Vergleich zum Monomer, pro Zinn-Atom zwei zusätzliche Koordinationsstellen aus, so daß die Zinn-Atome im Polymer sechsfach koordiniert vorliegen. Bei den Endgruppen ist nur die Ausbildung einer zusätzlichen Koordinationsstelle möglich<sup>[92]</sup>. Die oben verwendete Formel zur Extrapolation sollte daher auch auf dieses System anwendbar sein.





**Abbildung 3.9:** Extrapolation der relativen Energien von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad  $n$ . Die Extrapolation wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -57,56598$ ,  $\chi^2 = 3,78364$ ;  $R^2 = 0,99742$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -79,45391$ ,  $\chi^2 = 06,36568$ ;  $R^2 = 0,99773$ ) durchgeführt.



**Abbildung 3.10:** Linearisierte Auftragung der relativen Energien von  $\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ ,  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_3]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_4]$  (jeweils bezogen auf  $n$  Monomere) dividiert durch den Polymerisationsgrad, aufgetragen gegen  $(2n-2)n^{-1}$ . Die lineare Regression wurde sowohl für die BSSE-korrigierten (schwarz, Quadrate;  $A = -56,95626$ , Achsenabschnitt:  $-0,7997$ ;  $R^2 = 0,9976$ ), als auch für die unkorrigierten Energien (weiß, Quadrate;  $A = -78,68076$ , Achsenabschnitt:  $-1,01405$ ;  $R^2 = 0,9979$ ) durchgeführt.

Die Stabilisierung pro Monomer konvergiert hier gegen einen Wert von  $\approx -160 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $\approx -115 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die Polymerisation ist energetisch also wesentlich günstiger als die der spirocyclischen Kieselsäureester.

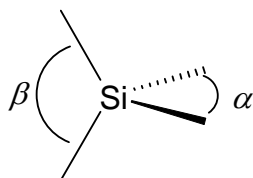
Für das Germanium-System  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  existieren jeweils zwei Tri- und Tetramere: **32a** und **33a** enthalten fünffach-, **32b** und **33b** sechsfach koordiniertes Germanium, Fünffachkoordination tritt dort nur an den Kettenenden auf. Die relativen Energien in Tabelle 2.35 zeigen, daß auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau **32a** und **33a** die energetisch günstigeren Isomere darstellen. Ein Fit durch die Punkte der Auftragung  $\Delta E n^{-1}$  gegen  $n$  ist hier nicht ohne weiteres möglich bzw. nicht sinnvoll: Sowohl die Reihe **22**, **23**, **32a**, **33a** als auch die Reihe **22**, **23**, **32b**, **33b** zeigen keine offensichtliche Konvergenz gegen einen Grenzwert wie im Fall der Systeme  $[\{\text{Si}(\text{end})_2\}_n]$ ,  $[\{\text{Si}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$  und  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_n]$ . Lediglich für die Reihe **22**, **23**, **32a**, **33a** zeigen die unkorrigierten Energien einen abfallenden, konvergierenden Verlauf. Die *Counterpoise*-korrigierten Werte zeigen kein solches Verhalten, diese bilden ab  $n = 2$  annähernd eine horizontale Gerade, was auf eine Abhängigkeit von  $\Delta E n^{-1} = 2A$  hindeuten könnte. In der Auftragung (Abbildung 2.72) ist für die Reihe **22**, **23**, **32b**, **33b** auf allen Niveaus außer den unkorrigierten B3LYP/6-31G(d)-Energien ein Minimum für das Dimer  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  erkennbar. In dieser Reihe, bei der in Tri- und Tetramer Sechsfachkoordination auftritt, wird ein Anstieg ab  $n = 3$  beobachtet. Der Anstieg der Energie ist für die Reihe **22**, **23**, **32a**, **33a**, in der in Tri- und Tetramer nur fünffach koordiniertes Germanium auftritt, bei den *Counterpoise*-korrigierten Energien auf B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau nur sehr flach, bei den unkorrigierten Energien tritt kein Anstieg nach dem Dimer auf, allerdings flacht die Kurve dort stark ab. Dies könnte auf eine Präferenz des Germaniums zu Fünffachkoordination in derartigen Verbindungen hindeuten. Der Verlauf der Energien für  $\Delta E n^{-1}$  von **32a** und **33a** kann nicht ohne weiteres gedeutet werden. Die unkorrigierten Energien auf B3LYP/6-31G(d)- und B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Niveau zeigen jeweils eine abfallende Kurve, die relativ schnell abflacht. Für die BSSE-korrigierten Energien auf beiden Niveaus ergibt sich eine Kurve, die ein Minimum beim Dimer, in dem beide Germanium-Atome nahezu ideal fünffachkoordiniert vorliegen, aufweist. Im Trimer **32a** ist eines der Germanium-Atome nur vierfach koordiniert, der Abstand zu einem fünften Sauerstoff-Atom beträgt  $2,530 \text{ \AA}$ . Das Tetramer **33a** enthält zwei Germanium-Atome in einer 4+1 Koordination mit einem Ge-O-Abstand, welcher deutlich länger als die vier anderen ist. In beiden Verbindungen ist die Fünffachkoordination der Germanium-Atome also nicht so deutlich ausgeprägt wie im Dimer **23**. Durch diese teilweise etwas ungünstigere Koordination der Germanium-Atome in **32a** und **33a** erklärt sich evtl. die Abweichung der B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)-Energien von der erwarteten Geraden bei der Auftragung von  $\Delta E$  gegen  $n$  in Abbildung 2.71. Beide Punkte liegen oberhalb der Geraden, haben also zu niedrige Energie, da die Germanium-Atome der Verbindungen teilweise „unvollständig“ koordiniert sind.

Abschließend kann daher gesagt werden, daß in den obigen Untersuchungen eine klare Präferenz der Siliciumverbindungen zu vierfach und der Zinnverbindungen zu sechsfach

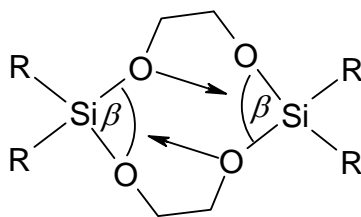
koordiniertem Silicium, bzw. Zinn erkennbar ist. Eine vergleichbare Aussage über die Germaniumverbindungen zu treffen ist aufgrund der oben diskutierten Sachverhalte mit den vorhandenen Daten praktisch nicht möglich.

### 3.4 Abhängigkeit der Koordination der Zentralatome M von den Winkeln L-M-L mit den endständigen Liganden

Wie mit den in Abschnitt 2.4 beschriebenen Optimierungsreihen der Dimere  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$  und  $[\{\text{SiF}_2(\text{end})\}_2]$  gezeigt werden konnte, hängt die Koordination der Silicium-Atome in Dimeren spirocyclischer Kieselsäureester und deren Derivaten von dem Winkel ab, den die Silicium-Atome mit den endständigen Liganden bilden. Nur bei kleinen Winkeln ist das Vorliegen von Spezies mit fünffach koordiniertem Silicium möglich, die Art der verbrückenden Liganden übt dabei einen Einfluß auf die Größe des Bereiches aus, in dem fünffach koordinierte Formen auftreten können. Die in Abschnitt 2.2 wiedergegebenen Dimerisierungsenergien zeigen, daß die Fünffachkoordination am Silicium bei dieser Art von Verbindungen energetisch nicht günstig ist. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß eine Geometrieoptimierung unter Freigabe und damit freier Wahl des F-Si-F-Winkels zu einem Dimer mit Vierfachkoordination führt. Erklärt werden kann die Winkelabhängigkeit der Koordination durch den Zusammenhang der Winkel am Silicium:



Verkleinert sich der Winkel des Siliciums mit den endständigen Liganden ( $\alpha$ ), so vergrößert sich Winkel  $\beta$ . Durch die Vergrößerung von  $\beta$  wird immer mehr Lewis-Acidität des positiv geladenen Siliciums quasi nach außen „freigelegt“, und zwar in der Richtung, in der ein benachbartes nucleophiles Sauerstoff-Atom liegt, das zu einer Koordination an das Silicium-Atom fähig ist. Damit wird der Angriff des Nucleophils immer mehr erleichtert. Ab einem bestimmten Winkel  $\beta$  wird so eine fünfte Koordination des Siliciums möglich (s. Abbildung 3.11).

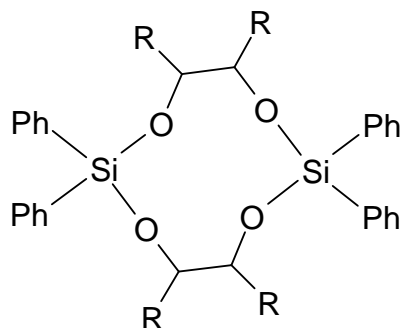


**Abbildung 3.11:** Zunehmende Tendenz zur Ausbildung einer fünften Koordination an den Silicium-Atomen durch benachbarte Sauerstoff-Atome bei Aufweitung des Winkels  $\beta$ .

Bei sehr großen Winkeln  $\beta$  (und damit sehr kleinen Werten für  $\alpha$ ) ist so viel Lewis-Acidität unabgeschirmt nach außen freigelegt, daß eine Fünffachkoordination sogar günstiger als die Vierfachkoordination ist (s. Abbildung 2.51 und Abbildung 2.52).

Durch das in Abschnitt 2.4 verwendete Modell, bei dem die endständigen Chelatliganden durch Fluor-Atome ersetzt wurden, sind einige qualitativ korrekte Voraussagen über das Koordinationsverhalten ähnlicher Verbindungen möglich:

- Zum einen kann die Existenz des Dimers **2b** neben Dimer **2a** (entsprechender O-Si-O-Winkel:  $94,7^\circ$ ) vorhergesagt werden (s. Abbildung 2.51). Weiterhin bestätigt das Modell, daß für die Dimere von Catecholaten (**12** und **16**, mit entsprechenden O-Si-O-Winkeln von  $96,9^\circ$  und  $97,3^\circ$ ) keine Formen mit Fünffachkoordination existieren.
- Polymere Verbindungen von spirocyclischen Kieselsäureestern analog des literaturbekannten  $[\{\text{Si}(\text{cat})_2\}_n]^{[84]}$  besitzen eine fast ideal tetraedrische Umgebung der Silicium-Atome und treten deshalb nur mit vierfach koordiniertem Silicium auf (s. die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Modellverbindungen **19** und **21**).
- Weiterhin können strukturelle Voraussagen zu den von *Vogt*<sup>[33]</sup> und *Kopp*<sup>[113]</sup> synthetisierten Dimeren der allgemeinen Formel  $[\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{L})_2\}_2]$  (mit L als zweizähligen Brückenliganden und Ph als je zwei endständigen Phenylgruppen an Stelle eines Chelatliganden, s. Abbildung 3.12) gemacht werden:



**Abbildung 3.12:** Allgemeines Strukturmuster von *Vogt*<sup>[33]</sup> und *Kopp*<sup>[113]</sup> kristallisierter Dimere mit vierfach koordiniertem Silicium.

In diesen Dimeren sind beide Silicium-Atome durch zwei zweizählige Chelatliganden verbrückt, als jeweils endständige Liganden treten hier jedoch keine Chelatliganden auf, sondern jeweils zwei Phenylgruppen. Durch das Wegfallen der Chelatringe können sich die C-Si-C-Winkel relativ frei einstellen und liegen je nach Struktur zwischen  $109,9^\circ$  und  $114,0^\circ$ . Das mit Berechnungen an der Modellverbindung  $[\{\text{SiF}_2(\text{EthgH}_2)\}_2]$  erstellte Diagramm (Abbildung 2.51) sagt für diese Winkel korrekt die Existenz eines einzigen Dimers mit Vierfachkoordination am Silicium voraus. Auch die Vierfachkoordination des in der Literatur bekannten Dimers des 1,2-Dioxyphenylen-siliciumdichlorids<sup>[34]</sup> kann durch dieses Modell vorhergesagt werden (s. Abbildung 2.52).

Bei entsprechenden Modellverbindungen mit Germanium und Zinn (s. Abschnitt 2.7 und 2.8.3) wird kein Verlust der Fünffachkoordination bei Freigabe des F-M-F-Winkels beobachtet. Die Winkelaufweitung fällt im Falle des Germaniums relativ klein aus, beim Zinn wird allerdings trotz des Erhalts der Fünffachkoordination eine ähnlich starke Aufweitung des Winkels wie beim Silicium beobachtet. Dieser Unterschied in der Aufweitung des F-M-F-Winkels zwischen dem Germanium- und dem Zinn-Dimer kann evtl. durch die für das Zinn-Dimer um einiges geringere Deformationsenergie (s. Abschnitt 3.2) erklärt werden.

Bei diesen Systemen wird durch das Bilden einer Fünffachkoordination infolge der Dimerisierung ein Energiegewinn erzielt (s. Dimerisierungsenergien in den Abschnitten 2.5 und 2.8). Dieser Energiegewinn überwiegt offenbar den Energiegewinn, der durch eine größere Winkelaufweitung unter Übergang zu einer tetraedrischen Konfiguration und damit dem Lösen der Fünffachkoordination (was einen gleichzeitigen Energieverlust bedeuten würde), erzielt werden könnte.

### 3.5 Berechnung der NMR-Spektren von Silicium-Polyolato-Komplexen

#### 3.5.1 Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit experimentell bestimmten Verschiebungen

Für  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen wird unter Verwendung des B3LYP-Funktional eine allgemein sehr gute Übereinstimmung von berechneten mit experimentellen Werten erzielt. Die Abweichungen von den im Experiment bestimmten Verschiebungen liegen für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen zwischen  $-0,2$  und  $-3,3$  ppm. In Anbetracht der Tatsache, daß von *Vogt*<sup>[33]</sup> in Festkörper-NMR-Spektren von  $\text{Rb}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Thre2,3H-}_2)_3]$  ein Unterschied von 1 ppm für die  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebung beobachtet wurde, kann die Genauigkeit der berechneten Verschiebungen als sehr gut bezeichnet werden. Andere verwendete Methoden zeigen teils große Abweichungen zu den experimentellen Werten, diese liegen z.T. im Größenbereich von 10 ppm.

Die berechneten Werte der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen stimmen auf B3LYP-Niveau ebenfalls gut mit den experimentellen Verschiebungen überein. Eine leichte Vergrößerung des Basissatzes von 6-311+G(2d,p) auf 6-311++G(2df,p) bringt im Prinzip keine Verbesserung. Merklich bessere Ergebnisse werden durch den Einsatz des PBE1PBE-Funktional erzielt: Für alle untersuchten Verbindungen konnten mit diesem Funktional die besten Ergebnisse für  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen erhalten werden. Das BP86-Funktional liefert etwas schlechtere Ergebnisse als B3LYP, die auf HF-Niveau berechneten Verschiebungen zeigen teils große Abweichungen von den experimentellen und mit anderen Methoden bestimmten Werten. Die Differenzen der auf PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der untersuchten Verbindungen von den experimentellen Werten liegen zwischen 0,6 und 6,6 ppm. Diese fallen damit etwas größer aus als die für  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen beobachteten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Abweichungen vom Experiment immer in der gleichen Richtung sind: Die berechneten Werte sind stets höher als die experimentell bestimmten, auf HF-Niveau liegen die berechneten stets unter den experimentellen Werten. Dies legt eine Skalierung der berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen, ähnlich der Skalierung von IR-Frequenzen, nahe. Die Skalierung bringt in allen Fällen, erwartungsgemäß, noch näher am Experiment liegende Werte. Auffallend ist hier, daß nach der Skalierung die Werte aller verwendeter Methoden eine etwa gleich gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen (s. Tabelle 2.47 und Tabelle 2.57). Die Skalierungsfaktoren liegen für alle Methoden im gleichen Größenbereich, zwischen 0,9 und 1. Auf HF-Niveau wurde für den Komplex **34**, aufgrund des Erhalts von niedrigeren Werten als im Experiment, ein Skalierungsfaktor  $>1$  bestimmt.

Ausnahmen der oben erwähnten Beobachtung, daß die berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen stets in die gleiche Richtung von den experimentellen Werten abweichen, existieren für lediglich drei Fälle: Zum einen die Verschiebung von C3/4 des Komplexes **34** auf B3LYP/6-311++G(2df,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau, sowie C3/4 des D-Mannits und C2/3 des D-Threits, beides jeweils nur auf PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau. Hier werden Abweichungen in die andere Richtung, also niedrigere als die experimentell bestimmten Werte, beobachtet. Die Abweichungen bei D-Mannit und D-Threit treten jeweils nur mit dem PBE1PBE-Funktional auf. Im Falle des C3/4 von **34** ist die Abweichungen zu niedrigeren als den experimentellen Werten mit  $-0,6$  ppm vernachlässigbar gering.

### 3.5.2 Die Möglichkeit der eindeutigen Zuordnung von NMR-Signalen mit Hilfe berechneter NMR-Verschiebungen

Für alle untersuchten Verbindungen, zu denen experimentelle  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen existieren, ist eine eindeutige Zuordnung der berechneten zu den experimentellen Verschiebungen möglich. Der überraschende Befund, daß im Komplexsalz  $\Lambda\text{-}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H-}_2)_3]^{2-}$  C2/5 einen höheren CIS als C3/4 aufweisen und man für C3/4 sogar einen negativen CIS beobachtet, wird durch die berechneten NMR-Verschiebungen korrekt wiedergegeben.

Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der spirocyclischen Ester **5** und **8** können den Signalen der experimentellen Spektren ebenfalls eindeutig zugeordnet werden. Die von *Vogt*<sup>[33]</sup> in Festkörper-NMR-Spektren beobachteten  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen der Dimere von **5** und **8** können mit Hilfe der auf B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau bestimmten Verschiebungen für beide Fälle als die jeweils als Kristallstruktur erhaltenen Isomere (**6a** bzw. **9b**) identifiziert werden.

Durch Berechnung von NMR-Verschiebungen sollte es daher beispielsweise möglich sein zu untersuchen, ob nicht eindeutig zuzuordnende NMR-Signale in Experimenten tatsächlich zu vermuteten Verbindungen gehören.

## 4 Zusammenfassung

Spirocyclische Kiesel- und Germaniumsäureester, sowie Tetraalkoxystannane vermögen Dimere mit jeweils fünffach koordiniertem Silicium, Germanium oder Zinn zu bilden. Diese Dimere sind elektrisch neutral. Die beiden Atome M (M = Si, Ge, Sn) eines Dimers sind dabei über je zwei zweizählige 1,2-Diolato-Liganden verbrückt, weitere zwei dieser Liganden bilden Endgruppen aus, die nur an jeweils ein Atom M binden. Es konnte gezeigt werden, daß für Dimere von Kieselsäureestern die Koordination der Silicium-Atome vom Winkel des Siliciums mit den endständigen Liganden abhängt: Bei Winkeln, die größer als ein bestimmter Schwellenwert sind, existiert nur eine Form des Dimers, die lediglich vierfach koordiniertes Silicium enthält. Für Winkel, die kleiner als der Schwellenwert sind, ist ein Auftreten von zwei Isomeren Dimeren, mit jeweils vierfach- bzw. fünffach koordiniertem Silicium, möglich. Die Dimere der Germaniumsäureester und Tetraalkoxystannane zeigen keine solche Abhängigkeit der Koordination vom Winkel der Atome Ge bzw. Sn mit den endständigen Liganden. Die Dimere treten hier stets mit fünffach koordiniertem Germanium bzw. Zinn auf.

Energetisch betrachtet sind die Dimere der spirocyclischen Kieselsäureester schwach endotherm im Vergleich zu den Monomeren. Die Dimere spirocyclischer Germaniumsäureester zeigen eine schwach exotherme Energiebilanz, die dimeren Tetraalkoxystannane sind stark exotherm gegenüber ihren Monomeren. Die großen Energieunterschiede zwischen den Elementen der IV. Hauptgruppe können mit dem Zusammenspiel von Deformations- und Resonanzenergie erklärt werden: Die Deformationsenergie für die Monomere fällt vom Silicium über Germanium zum Zinn wesentlich stärker ab als die Resonanzenergie.

Die Dimerisierung der Kiesel- und Germaniumsäureester verläuft einstufig, d.h. über genau einen Übergangszustand und ohne das Auftreten von Zwischenstufen. Die Strukturen der Übergangszustände entsprechen dabei dem Hammond-Postulat, der Übergangszustand der Germaniumsäureester ist also den Edukten ähnlicher als der der Kieselsäureester. Die Übergangszustände weisen, abweichend von den Dimeren, keine Inversionssymmetrie auf. Für die Dimeren der Germaniumsäureester beobachtet man niedrigere Aktivierungsenergien als für dimere Kieselsäureester. Spirocyclische Tetraalkoxystannane dimerisieren ohne Reaktionsbarriere. Auch diese Befunde lassen sich durch einen Vergleich von Deformations- und Resonanzenergien verstehen.

Betrachtet man Tri- und Tetramere der besprochenen spirocyclischen Verbindungen, so treten für Silicium, Germanium und Zinn jeweils unterschiedliche Koordinationen auf: In den Oligomeren ist das Silicium vierfach koordiniert, Germanium bevorzugt eine Fünffachkoordination, in den Zinnverbindungen beobachtet man sechsfach koordinierte Zinn-Atome. Für Silicium und Zinn zeigen Auftragungen von  $\Delta E n^{-1}$  gegen den



Polymerisationsgrad  $n$  einen konvergierenden Kurvenverlauf. Eine Extrapolation auf die Stabilisierung pro Monomer eines Polymers ist daher in diesen Fällen möglich.

In allen oben besprochenen Fällen werden vergleichsweise hohe BSSE-Effekte beobachtet. Der BSSE ist bei den in dieser Arbeit behandelten Verbindungen vergleichsweise stark ausgeprägt. Während für die Dimere mit Fünffachkoordination eine Korrektur mit der *Counterpoise*-Methode möglich zu sein scheint, ergeben sich für Dimere mit vierfach koordiniertem Silicium und Oligomere Probleme. Eine befriedigende Behandlung des BSSE, welche für alle vorgestellten Systeme gleich zuverlässig ist, scheint nicht ohne weiteres möglich.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit werden mit der GIAO-Methode berechnete NMR-Verschiebungen behandelt. Die untersuchten Verbindungen sind dabei verschiedene sechsfach koordinierte Silicate inkl. ihrer freien Liganden sowie Kieselsäureester des Cyclopentandiols und Anhydroerythritols und deren Dimere.  $^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen werden auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau sehr gut wiedergegeben, für  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen erhält man auf diesem Niveau gute Ergebnisse, bessere Werte liefert hier das PBE1PBE-Funktional. Experimentell bestimmte NMR-Verschiebungen können auf diese Weise durch Berechnungen zuverlässig reproduziert werden. Für die Verbindung  $\text{Na}_3\text{A}[\text{Si}(\text{D-Mann3,4H}_2)_3\text{H}_1] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  war durch berechnete NMR-Verschiebungen erstmals die korrekte Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale möglich. Da die Abweichungen berechneter  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen relativ konstant sind, ist eine Skalierung der Werte möglich. Berechnung von NMR-Verschiebungen einer größeren Anzahl an Verbindungen, zu denen verlässliche experimentelle Daten existieren, würde die Bestimmung eines gemeinsamen Skalierungsfaktors für eine ganze Substanzklasse, z.B. Silicium-Alkoxoverbindungen, ermöglichen.

## 5 Anhang

### 5.1 Totalenergien

**Tabelle 5.1:** Totalenergien, BSSE und Nullpunktsenergien in Hartree. Der berechnete BSSE ist jeweils unter der Energie in Klammern angegeben.

Molekül	E /Hartree			ZPE /Hartree
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
<b>1</b>	-747,767401738	-747,984189632	-747,993790117	0,133901
<b>2a</b>	-1495,55196884 (-0,02146964)	-1495,97548217 (-0,00712781)	-1495,99248761 (-0,00265234)	0,270336
<b>2b</b>	-1495,56053645 (-0,02506909)	-1495,98840954 (-0,00913853)	-1496,00545776 (-0,00283466)	0,269797
<b>3a</b>	-1495,52374082 (-0,017405391)	-1495,94666426 (-0,005799781)	-1495,96349149 (-0,002232192)	0,269507
<b>3b</b>	-1495,55152010 (-0,022758980)	-1495,97546845 (-0,007560212)	-1495,992359080 (-0,002833040)	0,269747
<b>4</b>	-1495,543886610 (-0,008379308)	-1495,972977620 (-0,003984404)	-1495,989595470 (-0,001066405)	0,269028
<b>5</b>	-981,254360531	-981,544729901	—	0,262608
<b>6a</b>	-1962,51829972 (-0,02016906)	-1963,08743367 (-0,00620688)	—	0,527778
<b>6b</b>	-1962,51713577 (-0,020670026)	-1963,08602305 (-0,005926984)	—	0,527889
<b>7a</b>	-1962,49671308 (-0,015887448)	-1963,06679944 (-0,005111636)	—	0,526932
<b>7b</b>	-1962,49079250 (-0,016790821)	-1963,06050303 (-0,005242835)	—	0,526724
<b>8</b>	-1053,03463630	-1053,35723590	—	0,214555
<b>9a</b>	-2106,08250238 (-0,01937724)	-2106,71531546 (-0,00561672)	—	0,431689
<b>9b</b>	-2106,08608307 (-0,022840880)	-2106,71997674 (-0,007213740)	—	0,432145
<b>10a</b>	-2106,05801639 (-0,016259100)	-2106,69362674 (-0,005393230)	—	0,431017
<b>10b</b>	-2106,05426266 (-0,015751730)	-2106,69012133 (-0,005611890)	—	0,430447

Tabelle 5.1 (Fortsetzung).

Molekül	E /Hartree			ZPE /Hartree
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
<b>11a</b>	-745,308018186	-745,525456261	-745,534166269	0,084894
<b>11b</b>	-745,263672803	-745,483210495	-745,491597815	0,084985
<b>12</b>	-1490,6381108 (-0,01787644)	-1491,0684703 (-0,00571252)	-1491,08550358 (-0,00281631)	0,171585
<b>13</b>	-1490,60615169 (-0,010830034)	-1491,03364716 (-0,003305045)	-1491,05032983 (-0,001697536)	0,170940
<b>14</b>	-1490,62059573 (-0,005987249)	-1491,05234666 (-0,002330795)	-1491,06878152 (-0,001056356)	0,170499
<b>15a</b>	-1052,63960959	-1052,95239060	—	0,179273
<b>15b</b>	-1052,59150772	-1052,90654888	—	0,179277
<b>16</b>	-2105,29877955 (-0,01911434)	-2105,91825608 (-0,00573610)	—	0,359619
<b>17</b>	-2105,26312897 (-0,012141720)	-2105,87934613 (-0,003783800)	—	0,359597
<b>18</b>	-2243,34998813 (-0,04397109)	-2243,99087529 (-0,01622645)	—	0,405442
<b>19</b>	-2991,13869002 (-0,061922890)	-2991,99415345 (-0,022345094)	—	0,540717
<b>20</b>	-2235,97158153 (-0,03447906)	-2236,61601143 (-0,01372644)	—	0,258553
<b>21</b>	-2981,30178089 (-0,053989976)	-2982,16024061 (-0,016647872)	—	0,345073
<b>22</b>	-461,974992015	-462,182696365	-462,195736839	0,130633
<b>23</b>	-923,981112465 (-0,01953166)	-924,385703088 (-0,00969954)	-924,406182350 (-0,00158829)	0,263536
<b>24</b>	-923,949977362 (-0,012950581)	-924,357144517 (-0,006724891)	-924,377684641 (-0,001195101)	0,262439
<b>25</b>	-923,959398013 (-0,006345881)	-924,372939463 (-0,004880419)	-924,394664698 (-0,000601329)	0,262381
<b>26</b>	-695,455836973	-695,741402952	—	0,259049
<b>27a</b>	-1390,93757826 (-0,01766121)	-1391,49660849 (-0,00749603)	—	0,520662
<b>27b</b>	-1390,93601344 (-0,018292384)	-1391,49492716 (-0,006884886)	—	0,521029
<b>28a</b>	-1390,90804322 (-0,011037534)	-1391,47007428 (-0,005429796)	—	0,519487
<b>28b</b>	-1390,91557419 (-0,016075413)	-1391,47551981 (-0,007780526)	—	0,520116

Tabelle 5.1 (Fortsetzung).

Molekül	E /Hartree			ZPE /Hartree
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/aug-cc-pVTZ// B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
<b>29</b>	-767,236604922	-767,554767597	—	0,211423
<b>30a</b>	-1534,49993184 (-0,01843994)	-1535,12348909 (-0,00729138)	—	0,424969
<b>30b</b>	-1534,50402371 (-0,021200206)	-1535,12827081 (-0,008482222)	—	0,425315
<b>31a</b>	-1534,48074104 (-0,015486165)	-1535,10760285 (-0,007409095)	—	0,424067
<b>31b</b>	-1534,47716304 (-0,013968979)	-1535,10541214 (-0,006931606)	—	0,424230
<b>32a</b>	-1385,97501623 (-0,04026426)	-1386,58296760 (-0,01678157)	—	0,395850
<b>32b</b>	-1385,97658400 (-0,03591933)	-1386,57794779 (-0,01634238)	—	0,396433
<b>33a</b>	-1847,96989280 (-0,057549802)	-1848,77875904 (-0,023998208)	—	0,528347
<b>33b</b>	-1847,96792879 (-0,052715366)	-1848,76635871 (-0,024839542)	—	0,528613
<b>Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	-461,518636045	-461,716580070	-461,733967143	0,128962
<b>[{Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub></b>	-923,102462131 (-0,01798787)	-923,491243383 (-0,00998666)	-923,519270488 (-0,00211311)	0,260423
<b>[{Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub></b>	-1384,68323645 (-0,05822113)	-1385,26368189 (-0,02044433)	—	0,391678
<b>[{Sn(EthgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub></b>	-1846,25809215 (-0,081316622)	-1847,03115170 (-0,030169374)	—	0,522472

## 5.2 Dateinamenindex zur beiliegenden CD

Die folgenden Tabellen ermöglichen eine Zuordnung der vorgestellten Ergebnisse zu den Dateinamen der .log-Dateien auf der beiliegenden CD. Für alle Verbindungen, zu denen *Counterpoise*-Korrekturen durchgeführt wurden, sind die Atomnummern der für die Korrekturen verwendeten Monomer-Fragmente angegeben. Die Wasserstoff-Atome wurden dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

## 5.2.1 Dateinamenindex zu den Berechnungen der nummerierten Verbindungen

**Tabelle 5.2:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **1**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-Glykol-NBO.log, Si-Glykol-sp1-NBO.log, Si-Glykol-sp2-NBO.log, Si-Glykol-sp3.log

**Tabelle 5.3:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **2a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-dimer.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-dimer-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-Glykol-dimer-NBO-b.log, Si-Glykol-dimer-NBO-b-sp1.log, Si-Glykol-dimer-NBO-b-sp2.log, Si-Glykol-dimer-sp3.log
AIM-Analysen	Si-Glykol-dimer.aim, Si-Glykol-dimer-sp1.aim, Si-Glykol-dimer-sp2.aim
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.4:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **3a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-dimer-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-dimer-ts1-f.log
Singlepoints	Si-Glykol-dimer-ts1-sp1.log, Si-Glykol-dimer-ts1-sp2.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Fragment 2: 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

**Tabelle 5.5:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **2b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-dimer-b.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-dimer-b-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-Glykol-dimer-b-NBO.log, Si-Glykol-dimer-b-sp1-NBO.log, Si-Glykol-dimer-b-sp2-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.6:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **3b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-dimer-ts2.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-dimer-ts2-f.log
Singlepoints	Si-Glykol-dimer-ts2-sp1.log, Si-Glykol-dimer-ts2-irc2-punkt1-sp2.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.7:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **4**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-dimer-ts1-irc2-opt.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-dimer-ts1-irc2-opt-f.log
Singlepoints	Si-Glykol-dimer-ts1-irc2-opt-sp1.log, Si-Glykol-dimer-ts1-irc2-opt-sp2.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.8:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **5**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-CPdiol.log
Frequenzanalyse	Si-CPdiol-f.log
Singlepoint	Si-CPdiol-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-CPdiol-NMR.log, Si-CPdiol-NMR-e.log

**Tabelle 5.9:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **6a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-CPdiol-dimer.log
Frequenzanalyse	Si-CPdiol-dimer-f.log
Singlepoint	Si-CPdiol-dimer-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-CPdiol-dimer-NMR.log, Si-CPdiol-dimer-NMR-e.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.10:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **6b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-CPdiol-dimer-b.log
Frequenzanalyse	Si-CPdiol-dimer-b-f.log
Singlepoint	Si-CPdiol-dimer-b-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-CPdiol-dimer-b-NMR.log, Si-CPdiol-dimer-b-NMR-e.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.11:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **7a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-CPdiol-dimer-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-CPdiol-dimer-ts1-f.log
Singlepoint	Si-CPdiol-dimer-ts1-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 Fragment 2: 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.12:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **7b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-CPdiol-dimer-b-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-CPdiol-dimer-b-ts1-f.log
Singlepoint	Si-CPdiol-dimer-b-ts1-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 Fragment 2: 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.13:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **8**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-AE.log
Frequenzanalyse	Si-AE-f.log
Singlepoint	Si-AE-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-AE-NMR.log, Si-AE-NMR-e.log

**Tabelle 5.14:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **9a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-AE-dimer.log
Frequenzanalyse	Si-AE-dimer-f.log
Singlepoint	Si-AE-dimer-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-AE-dimer-NMR.log, Si-AE-dimer-NMR-e.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.15:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **9b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-AE-dimer-b.log
Frequenzanalyse	Si-AE-dimer-b-f.log
Singlepoint	Si-AE-dimer-b-sp1.log
NMR-Verschiebungen	Si-AE-dimer-b-NMR.log, Si-AE-dimer-b-NMR-e.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.16:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **10a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-AE-dimer-ts1c.log
Frequenzanalyse	Si-AE-dimer-ts1-f.log
Singlepoint	Si-AE-dimer-ts1-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.17:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **10b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-AE-dimer-b-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-AE-dimer-b-ts1-f.log
Singlepoint	Si-AE-dimer-b-ts1-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30



**Tabelle 5.18:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **11a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-HyAc-NBO.log, Si-HyAc-sp1-NBO.log, Si-HyAc-sp2-NBO.log

**Tabelle 5.19:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **11b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-planar-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-planar-ts1-f.log
Singlepoints	Si-HyAc-planar-ts1-sp1.log, Si-HyAc-planar-ts1-sp2.log

**Tabelle 5.20:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **12**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-dimer.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-dimer-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-HyAc-dimer-NBO.log, Si-HyAc-dimer-sp1-NBO.log, Si-HyAc-dimer-sp2-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18

**Tabelle 5.21:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **13**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-dimer-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-dimer-ts1-f.log
Singlepoints	Si-HyAc-dimer-ts1-sp1.log, Si-HyAc-dimer-ts1-sp2.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 14 Fragment 2: 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18

**Tabelle 5.22:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **14**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-dimer-ts1-irc1-opt.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-dimer-ts1-irc1-opt-f.log
Singlepoints	Si-HyAc-dimer-ts1-irc1-opt-sp1.log, Si-HyAc-dimer-ts1-irc1-opt-sp2.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 14 Fragment 2: 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18

**Tabelle 5.23:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **15a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Catechol.log
Frequenzanalyse	Si-Catechol-f.log
Singlepoint	Si-Catechol-sp1.log

**Tabelle 5.24:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **15b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Catechol-planar-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-Catechol-planar-ts1-f.log
Singlepoint	Si-Catechol-planar-ts1-sp1.log

**Tabelle 5.25:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **16**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Catechol-dimer.log
Frequenzanalyse	Si-Catechol-dimer-f.log
Singlepoint	Si-Catechol-dimer-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 31, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 32, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.26:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **17**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Catechol-dimer-ts1.log
Frequenzanalyse	Si-Catechol-dimer-ts1-f.log
Singlepoint	Si-Catechol-dimer-ts1-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 31, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 3, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 32, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.27:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **18**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-trimer-e.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-trimer-e-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-HyAc-trimer-e-NBO.log, Si-HyAc-trimer-e-sp1-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 6, 13, 16, 26, 28 Fragment 2: 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 18 Fragment 3: 11, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25

**Tabelle 5.28:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **19**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-HyAc-tetramer.log
Frequenzanalyse	Si-HyAc-tetramer-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-HyAc-tetramer-NBO.log, Si-HyAc-tetramer-sp1-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 35, 36 Fragment 2: 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24 Fragment 3: 15, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 28, 29 Fragment 4: 16, 19, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34

**Tabelle 5.29:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **20**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-trimer-b-fine.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-trimer-b-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-Glykol-trimer-b-NBO.log, Si-Glykol-trimer-b-sp1-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 6, 13, 16, 26, 28 Fragment 2: 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 18 Fragment 3: 11, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25

**Tabelle 5.30:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **21**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glykol-tetramer-test.log
Frequenzanalyse	Si-Glykol-tetramer-test-f.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Si-Glykol-tetramer-test-NBO.log, Si-Glykol-tetramer-test-sp1-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 35, 36 Fragment 2: 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24 Fragment 3: 15, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 28, 29 Fragment 4: 16, 19, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34

**Tabelle 5.31:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **22**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-f-ECP.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Ge-Glykol-NBO-ECP.log, Ge-Glykol-NBO-sp1-ECP.log, Ge-Glykol-NBO-sp2-ECP.log

**Tabelle 5.32:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **23**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-dimer-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-dimer-f-ECP.log
Singlepoints/NBO-Analysen	Ge-Glykol-dimer-NBO-b-ECP.log, Ge-Glykol-dimer-NBO-b-sp1-ECP.log, Ge-Glykol-dimer-NBO-b-sp2-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.33:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **24**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-dimer-ts1-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-dimer-ts1-f-ECP.log
Singlepoints	Ge-Glykol-dimer-ts1-sp1-ECP.log, Ge-Glykol-dimer-ts1-sp2-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.34:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **25**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-dimer-ts1-irc1-opt-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-dimer-ts1-irc1-opt-f-ECP.log
Singlepoints	Ge-Glykol-dimer-ts1-irc1-opt-sp1-ECP.log, Ge-Glykol-dimer-ts1-irc1-opt-sp2-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22

**Tabelle 5.35:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **26**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-CPdiol-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-CPdiol-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-CPdiol-sp1-ECP.log

**Tabelle 5.36:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **27a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-CPdiol-dimer-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-CPdiol-dimer-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-CPdiol-dimer-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.37:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **27b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-CPdiol-dimer-b-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-CPdiol-dimer-b-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-CPdiol-dimer-b-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.38:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **28a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-CPdiol-dimer-ts1-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-CPdiol-dimer-ts1-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-CPdiol-dimer-ts1-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.39:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **28b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-CPdiol-dimer-b-ts1-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-CPdiol-dimer-b-ts1-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-CPdiol-dimer-b-ts1-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.40:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **29**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-AE-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-AE-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-AE-sp1-ECP.log

**Tabelle 5.41:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **30a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-AE-dimer-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-AE-dimer-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-AE-dimer-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.42:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **30b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-AE-dimer-b-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-AE-dimer-b-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-AE-dimer-b-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.43:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **31a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-AE-dimer-ts1-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-AE-dimer-ts1-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-AE-dimer-ts1-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 33, 35, 37, 39, 41 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 34, 36, 38, 40, 42

**Tabelle 5.44:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **31b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-AE-dimer-b-ts1-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-AE-dimer-b-ts1-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-AE-dimer-b-ts1-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 25 Fragment 2: 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 18, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30

**Tabelle 5.45:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **32a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-trimer-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-trimer-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-Glykol-trimer-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 6, 13, 16, 26, 28
	Fragment 2: 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 18
	Fragment 3: 11, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25

**Tabelle 5.46:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **32b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-trimer-b-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-trimer-b-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-Glykol-trimer-b-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 6, 13, 16, 26, 28
	Fragment 2: 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 18
	Fragment 3: 11, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25

**Tabelle 5.47:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **33a**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-tetramer-tight-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-tetramer-tight-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-Glykol-tetramer-tight-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 35, 36
	Fragment 2: 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24
	Fragment 3: 15, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 28, 29
	Fragment 4: 16, 19, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34

**Tabelle 5.48:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **33b**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Ge-Glykol-tetramer-b-ECP.log
Frequenzanalyse	Ge-Glykol-tetramer-b-f-ECP.log
Singlepoint	Ge-Glykol-tetramer-b-sp1-ECP.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 35, 36
	Fragment 2: 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24
	Fragment 3: 15, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 28, 29
	Fragment 4: 16, 19, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34

**Tabelle 5.49:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **34**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Mannit+2Na.log
Frequenzanalyse	Si-Mannit+2Na-f.log
NMR-Verschiebungen	Si-Mannit+2Na-NMR.log, Si-Mannit+2Na-NMR-b.log, Si-Mannit+2Na-NMR-c.log, Si-Mannit+2Na-NMR-d.log, Si-Mannit+2Na-NMR-e.log

**Tabelle 5.50:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **35**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Mannit+2Na-anders.log
Frequenzanalyse	Si-Mannit+2Na-anders-f.log
NMR-Verschiebungen	Si-Mannit+2Na-anders-NMR.log, Si-Mannit+2Na-anders-NMR-b.log, Si-Mannit+2Na-anders-NMR-c.log, Si-Mannit+2Na-anders-NMR-d.log, Si-Mannit+2Na-anders-NMR-e.log

**Tabelle 5.51:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **36**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Threit+2Na.log
Frequenzanalyse	Si-Threit+2Na-f.log
NMR-Verschiebungen	Si-Threit+2Na-NMR.log, Si-Threit+2Na-NMR-b.log, Si-Threit+2Na-NMR-c.log, Si-Threit+2Na-NMR-d.log, Si-Threit+2Na-NMR-e.log

**Tabelle 5.52:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung **37**.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Threit+2Na-anders.log
Frequenzanalyse	Si-Threit+2Na-anders-f.log
NMR-Verschiebungen	Si-Threit+2Na-anders-NMR.log, Si-Threit+2Na-anders-NMR-b.log, Si-Threit+2Na-anders-NMR-c.log, Si-Threit+2Na-anders-NMR-d.log, Si-Threit+2Na-anders-NMR-e.log



## 5.2.2 Dateinamenindex zu Berechnungen weiterer Verbindungen

**Tabelle 5.53:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung SiOMe(GlycH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glycerin.log
Frequenzanalyse	Si-Glycerin-f.log
Singlepoints	Si-Glycerin-sp1.log, Si-Glycerin-sp2.log, Si-Glycerin-sp3.log, Si-Glycerin-sp4.log, Si-Glycerin-sp5.log, Si-Glycerin-sp6.log, Si-Glycerin-sp7.log, Si-Glycerin-sp8.log, Si-Glycerin-sp9.log

**Tabelle 5.54:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung [SiOMe(GlycH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] a.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glycerin-dimer-C2h.log
Singlepoints	Si-Glycerin-dimer-C2h-sp1.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp2.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp3.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp4.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp5.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp6.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp7.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp8.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-sp9.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	CP1: Fragment 1: 1, 3, 5, 9, 11, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 10, 12, 17, 18, 21, 22
	CP2: Fragment 1: 1, 3, 5, 10, 12, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 9, 11, 17, 18, 21, 22

**Tabelle 5.55:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung [SiOMe(GlycH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] b.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glycerin-dimer-C2h-c.log
Singlepoints	Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp1.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp2.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp3.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp4.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp5.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp6.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp7.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp8.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-c-sp9.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	CP1: Fragment 1: 1, 3, 5, 9, 11, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 10, 12, 17, 18, 21, 22  CP2: Fragment 1: 1, 3, 5, 10, 12, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 9, 11, 17, 18, 21, 22

**Tabelle 5.56:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen zu Verbindung [SiOMe(GlycH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] c.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0.log
Singlepoints	Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp1.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp2.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp3.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp4.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp5.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp6.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp7.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp8.log, Si-Glycerin-dimer-C2h-b-3.0-sp9.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	CP1: Fragment 1: 1, 3, 10, 12, 11, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 9, 11, 17, 18, 21, 22  CP2: Fragment 1: 1, 3, 5, 9, 11, 15, 16, 19, 20 Fragment 2: 2, 4, 6, 10, 12, 17, 18, 21, 22

**Tabelle 5.57:** Dateinamenverzeichnis zu den Berechnungen der Abhängigkeit der Energie vom Torsionswinkel  $\theta$  der verbrückenden Ethandiolato-Liganden.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
In Abbildung 2.5 dargestellte Untersuchungen	Verzeichnis Si-Glykol-Torsion

**Tabelle 5.58:** Dateinamenverzeichnis zu den Berechnungen der Abhängigkeit der Koordination von den F-M-F-Winkeln für M = Si, Ge, Sn.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
In den Abschnitten 2.3.3 und 2.4 beschriebene Untersuchungen:	Verzeichnis Si-Glykol-Ethendiol-Winkel
In Abschnitt 2.7 beschriebene Untersuchungen:	Verzeichnis Ge-Glykol-Winkel
In Abschnitt 2.8.3 beschriebene Untersuchungen:	Verzeichnis Sn-Glykol-Winkel

**Tabelle 5.59:** Dateinamenverzeichnis zu den Berechnungen der Zinn-Verbindungen.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
<b>Monomer:</b>	
Singlepoints/NBO-Analysen	Sn-Glykol-NBO.log, Sn-Glykol-NBO-sp1.log, Sn-Glykol-NBO-sp2.log
<b>Dimer:</b>	
Singlepoints/NBO-Analysen	Sn-Glykol-dimer-NBO.log, Si-Glykol-dimer-sp1-NBO.log, Si-Glykol-dimer-sp2-NBO.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 19, 21 Fragment 2: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22
<b>Trimer:</b>	
Singlepoint	Sn-Glykol-trimer-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 3, 4, 6, 13, 16, 26, 28 Fragment 2: 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 17, 18 Fragment 3: 11, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25
<b>Tetramer:</b>	
Singlepoint	Sn-Glykol-tetramer-sp1.log
Fragmente für die <i>Counterpoise</i> -Korrekturen	Fragment 1: 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 35, 36 Fragment 2: 3, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24 Fragment 3: 15, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 28, 29 Fragment 4: 16, 19, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34

**Tabelle 5.60:** Dateinamenverzeichnis zu den Berechnungen der Abhängigkeit der Energie vom Abstand der Monomeren des Dimers  $[\{\text{Sn}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$ .

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
In Abbildung 2.73 dargestellte Untersuchungen	Verzeichnis Sn-Glykol-TS

**Tabelle 5.61:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen von TMS.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	TMS.log
Frequenzanalyse	TMS-f.log
NMR-Verschiebungen	TMS-NMR.log, TMS-NMR-b.log, TMS-NMR-c.log, TMS-NMR-d.log, TMS-NMR-e.log

**Tabelle 5.62:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen von D-Mannit.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	D-Mannit-c.log
Frequenzanalyse	D-Mannit-c-f.log
NMR-Verschiebungen	D-Mannit-c-NMR.log, D-Mannit-c-NMR-b.log, D-Mannit-c-NMR-c.log, D-Mannit-c-NMR-d.log, D-Mannit-c-NMR-e.log

**Tabelle 5.63:** Dateinamenverzeichnis der Berechnungen von D-Threit.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
Geometrieoptimierung	D-Threit.log
Frequenzanalyse	D-Threit-f.log
NMR-Verschiebungen	D-Threit-NMR.log, D-Threit-NMR-b.log, D-Threit-NMR-c.log, D-Threit-NMR-d.log, D-Threit-NMR-e.log

**Tabelle 5.64:** Dateinamenverzeichnis der *Counterpoise*-Korrekturen.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
<i>Counterpoise</i> -Korrekturen <sup>6</sup>	Alle <i>Counterpoise</i> -Korrekturen befinden sich im Verzeichnis BSSE. Die Dateinamen entsprechen dabei den jeweils oben angegebenen.

**Tabelle 5.65:** Dateinamenverzeichnis der IRCs.

Durchgeführte Berechnung	Dateiname
IRCs	Alle IRCs befinden sich in der Archiv-Datei IRC.zip.

<sup>6</sup> Aufgrund eines Hardwaredefekts gingen die Dateien der *Counterpoise*-Korrekturen folgender Systeme verloren: **2a**, **3a**, **5a/b**, **6a/b**, **12**, **13**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **27a/b**, [Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> und [Sn(EthgH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.

## 6 Literatur

- [1] P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. Van Bennekom, D. J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science* **1995**, 268, 375–379.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin · New York, **1995**, 876–880.
- [3] D. Volkmer, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 6–19.
- [4] K. Schwarz, D. B. Milne, *Nature* **1972**, 239, 333–334.
- [5] E. M. Carlisle, *Science* **1972**, 178, 619–621.
- [6] E. M. Carlisle, *Ciba Found. Symp.* **1986**, 121, 123–139.
- [7] C. C. Perry, T. K. Keeling-Tucker, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 537–550.
- [8] J. D. Birchall, *Chem. Br.* **1990**, 26, 141–144.
- [9] J. D. Birchall, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 351–357.
- [10] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3197–3200; R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3015–3018.
- [11] M. Hildebrand, B. E. Volcani, W. Gassmann, J. I. Schroeder, *Nature* **1997**, 385, 688–689.
- [12] M. Hildebrand, K. Dahlin, B. E. Volcani, *Mol. Gen. Genet.* **1998**, 260, 480–486.
- [13] R. E. Hecky, K. Mopper, P. Kilham, E. T. Degens, *Mar. Biol.* **1973**, 19, 323–331.
- [14] D. M. Swift, A. P. Wheeler, *J. Phycol.* **1992**, 28, 202–209.
- [15] S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 21, 199–211.
- [16] K. D. Loebel, J. K. West, L. L. Hench, *Mar. Biol.* **1996**, 126, 353–360.
- [17] N. Sahai, J. A. Tossell, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, 599, 249–254.
- [18] N. Sahai, J. A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 2043–2053.
- [19] S. D. Kinrade, A.-M. E. Gillson, T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 307–309.
- [20] E. G. Vrieling, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, W. W. C. Gieskes, *J. Biotechnol.* **1999**, 70, 39–51.
- [21] D. Schomburg, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 52; D. Schomburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 65.
- [22] J. J. Zuckermann, W. Bibber, C. L. Barnes, D. V. D. Helm, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 489–499; J. J. Zuckermann, W. Bibber, C. L. Barnes, D. V. D. Helm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 501–502.
- [23] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 541–543.
- [24] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642–644.
- [25] D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 195–197.
- [26] R. Tacke, M. Plüm, B. Wagner, *Advances in Organometallic Chemistry* **1999**, 44, 221–273.
- [27] R. Tacke, M. Penka, F. Popp, I. Richter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 5, 1025–1028.
- [28] D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 938–942.
- [29] R. O. Day, C. Sreelatha, J. A. Deiters, S. E. Johnson, J. M. Holmes, L. Howe, R. R. Holmes, *Organometallics* **1991**, 10, 1758–1766.
- [30] E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Polyhedron* **1992**, 11, 1789–1794.
- [31] B. Herreros, S. W. Carr, J. Klinowski, *Science* **1994**, 263, 1585–1587.
- [32] V. Jitchum, S. Chivin, S. Wongkasemjit, H. Ishida, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3997–4003.
- [33] M. Vogt, Dissertation, LMU München, **2003**.

- [34] W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1550–1554.
- [35] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756–5761.
- [36] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 283–285; M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 287–289.
- [37] K. Benner, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1999**.
- [38] S. Mazières, H. Lavayissière, G. Dousse, J. Satgè, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 25–32.
- [39] J. Parr, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, D. J. Williams, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3261–3263.
- [40] N. Jorgensen, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2051–2052.
- [41] C. Sterling, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1211–1215.
- [42] H. C. Chiang, M. H. Wang, C. H. Ueng, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1993**, *49*, 244–246.
- [43] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557.
- [44] a) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 341–363; b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 41–63.
- [45] G. J. Halálasz, Á. Vibók, S. Suhai, I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *89*, 190–197.
- [46] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [47] F. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873–1885.
- [48] N. R. Kestner, J. E. Combariza, *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 13, Wiley-VCH, New York, **1999**, 99–132.
- [49] L. Turi, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2488–2490.
- [50] P. Valiron, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 46–55.
- [51] B. Civalieri, E. Garrone, P. Uglieno, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2373–2382.
- [52] N. Sigal, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 5484–5493.
- [53] N. A. Richardson, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10813–10819.
- [54] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158–2168.
- [55] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [56] M. Suter, Dissertation, LMU München, **2002**.
- [57] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
- [58] Gaussian 98, Revisions A.7 and A.11, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [59] a) Jaguar 4,1, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon, **2000**; b) Jaguar 4,2, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon, **2002**.
- [60] Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165–169.

- [61] R. W. F. Bader, *Atoms In Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [62] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545–559.
- [63] a) „NBO Version 3.1“: E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *169*, 41–62; b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073; d) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; e) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [64] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969–3987.
- [65] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [66] A. L. Spek, PLATON: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, C34.
- [67] Microcal™ Origin®, Version 6,0, Microcal Software, Inc. **1991–1999**.
- [68] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
- [69] A. Herman, Z. Pawelec, W. Wojnowski, H. G. von Schnering, *Structural Chemistry* **1992**, *3*, 155–161.
- [70] R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119–235.
- [71] H. Meyer, G. Nagorsen, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 488–490.
- [72] D. K. Malick, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5704–5713.
- [73] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [74] J. Schuhmacher, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1996**.
- [75] H. Meyer, J. Klein, A. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 323–328.
- [76] H.-Z. Gao, Z.-M. Su, H. Cheng, R.-S. Wang, C.-L. Shao, S.-L. Qiu, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *578*, 159–167.
- [77] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 587–588; H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 551–552.
- [78] E.-U. Würthwein, P. von Ragué-Schleyer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 588–589; E.-U. Würthwein, P. von Ragué-Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 553–554.
- [79] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1070–1071; J. D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1033–1034.
- [80] G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1071; G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1034.
- [81] G. Scholz, R. Lück, L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *532*, 57–64.
- [82] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *266*, 185–192.
- [83] R. Schwarz, W. Kuchen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *279*, 84–93.
- [84] W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 615–617; W. Höhle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 623–625.
- [85] H. Tagishi, T. Endo, *J. Poly. Sci., Part A, Polymer Chemistry* **1989**, *27*, 1415–1418.
- [86] H. Tagishi, T. Endo, *J. Poly. Sci., Part A, Polymer Chemistry* **1989**, *27*, 4319–4328.
- [87] T. Takata, K. Amachi, K. Kitazawa, T. Endo, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3188–3190.
- [88] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymeren*, Verlag Chemie, Weinheim · New York, **1976**, 87–89.
- [89] C. L. Frye, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2496–2499.
- [90] M. Vogt, persönliche Mitteilung.
- [91] F. Biegler-König, persönliche Mitteilung.

- [92] T.-H. La, Diplomarbeit, LMU München, **2002**.
- [93] S. D. Kinrade, J. W. Del Nin, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, 285, 1542–1545.
- [94] K. Isele, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [95] N. Sahai, J. A. Tossell, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 748–756.
- [96] J. Florian, B. G. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3681–3687.
- [97] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3093–3100.
- [98] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502–16513.
- [99] V. Martinez-Merino, M. J. Gil, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1, 33–38.
- [100] D. A. Forsyth, A. B. Sebag, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9483–9494.
- [101] E. Kochanski, J. Prissette, *J. Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 509.
- [102] C. J. Tsai, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 181.
- [103] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 5485–5493.
- [104] D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 45–48.
- [105] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 8880–8887 und darin enthaltene Verweise.
- [106] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 39–40.
- [107] R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1943–1951.
- [108] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1993–1994**, 9-123–145.
- [109] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236–1244.
- [110] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, 10, 325–340.
- [111] S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 616–657; S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 586–625.
- [112] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 344.
- [113] F. Kopp, unveröffentlicht.





## Danksagung

Mein Dank gebührt vor allem David Smith, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Hendrik Zipse, Axel Schulz, Irmgard Frank, Christel Nonnenberg und Stephan Grimm danke ich für wertvolle Diskussionen und zahlreiche Tips und Hinweise.

Martin Vogt danke ich für die nette Zusammenarbeit, das Korrekturlesen meiner Arbeit und ein absolut cooles PC-F-Praktikum.

Bei Christian Fischer und Harald Steininger bedanke ich mich für die Hilfe beim Kurvenfitten und das Korrekturlesen der Arbeit.

Für das Korrigieren meiner Arbeit danke ich außerdem Anna Gehrig und Hanna Rößler.

Vielen Dank an Andrew Hards für viele Hilfen im Umgang mit dem Programm Origin und die Erkenntnis, daß PCler auch nicht mehr drauf haben.

Trotz diverser Abseilaktionen ein großes Dankeschön an Christine Neumann für die Erledigung unzähliger organisatorischer Dinge, moralische Unterstützung und vor allem für die vielen lustigen Aufräumaktionen zur Beseitigung Karlsruher Altlasten (gib den Messies keine Chance!).

Frau Singer-Schülmers danke ich für die prompte und nette Unterstützung im Kampf mit den vielen organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten.

Besonderer Dank gebührt Thomas Hoffmann für die Kristallisation des Dimers  $[\{\text{Si}(\text{AnErytH}_{-2})_2\}_2]$ , wodurch meine Arbeit erst einen Sinn bekommen hat.

Tuan-Huy La danke ich für die einmalige Chance, seine phantastischen Arbeiten weiterführen zu dürfen.

Mein ergebenster Dank geht an Sven Herdin für die tägliche Opferbereitschaft.

Herrn Wolfgang Storch danke ich für die Ehre, seine Homepage erstellen zu dürfen.

Peter Mayer, Holger Piotrowski und Danira Marinov bin ich unendlich dankbar für die wichtige Erkenntnis, daß in Karlsruhe wirklich ALLES besser ist.

Mein Dank gilt auch der Rechnerbetriebsgruppe für den völlig unnötigen Beweis, daß SCSI-Festplatten nicht „Hot-Plug“-fähig sind.

Trotz allem möchte ich mich auch bei Constance Vogler bedanken, da sie sich immerhin bemüht hat, die Verbindung  $[\{\text{Ge}(\text{EthgH}_{-2})_2\}_2]$  zu kristallisieren, und obwohl die längst überfällige Himmelstorte dann doch nur eine Himbeerpizza war.

Abschließend noch ein ganz herzliches Dankeschön an den gesamten Arbeitskreis und diverse Mitglieder des Departments, die mit ihren zahlreichen Computerproblemen dafür gesorgt haben, daß mir während meiner Promotion und vor allem während des Schreibens meiner Arbeit nie langweilig wurde, und daß ich mich zu keinem Zeitpunkt meiner Promotion unterbeschäftigt gefühlt habe: VIELEN DANK!

Außerdem grüße ich noch Alle, die mich kennen.

*Macht doch auch nichts, oder...?*

*Doch, schon!*

# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE DATEN:

---

Name: Michael Bootz  
Geburtstag, -ort: 06.05.1973, Freilassing  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## SCHULAUSSBILDUNG:

---

09/1979–08/1983 Grundschule Surheim  
09/1983–06/1993 Rottmayr-Gymnasium Laufen  
07/1993–09/1994 Zivildienst im Kreiskrankenhaus Freilassing

## STUDIUM:

---

11/1994–12/1999 Studium der Chemie (Dipl.) an der LMU München  
05/1997 Diplom-Vorprüfung  
05/1999 Diplom-Hauptprüfung  
07/1999–12/1999 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie  
unter Anleitung von Prof. Dr. H. Zipse  
Thema: „*Theoretische Untersuchungen  
unimolekularer Umlagerungen*“  
02/2000 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation

## BERUFSTÄTIGKEIT:

---

Seit 02/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department  
Chemie der LMU München